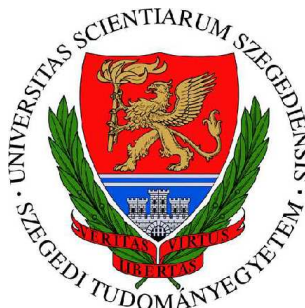


SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM  
Természettudományi és Informatikai Kar  
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék  
Kémia Doktori Iskola



Doktori értekezés

Diffúzió- és áramlásvezérelt csapadékmintázatok vizsgálata

Tóth-Szeles Eszter

Témavezető: Dr. Tóth Ágota

Szeged, 2018

# Tartalomjegyzék

<b>1. Bevezetés</b>	<b>4</b>
<b>2. Irodalmi áttekintés</b>	<b>7</b>
2.1. Mintázatképződés kémiai rendszerekben . . . . .	7
2.2. Csapadékmintázatok . . . . .	10
2.3. Átmenetifém-oxalátok előfordulása és alkalmazása . . . . .	18
<b>3. Célkitűzés</b>	<b>20</b>
<b>4. Kísérleti rész</b>	<b>21</b>
4.1. Diffúzióvezérelt rendszer . . . . .	21
4.2. Áramlásvezérelt rendszer . . . . .	23
<b>5. Kiértékelési és vizsgálati módszerek</b>	<b>25</b>
5.1. A zselatin karboxiláttartalmának meghatározása . . . . .	25
5.2. Frontsebesség meghatározása . . . . .	27
5.3. A perisztaltikus pumpa kalibrálása . . . . .	28
5.4. A kezdeti fém-oxalát komplex összetételének meghatározása folytonos variáció módszerrel . . . . .	29
5.5. Oldhatósági szorzat meghatározása elektromos vezetés mérése alapján . . .	30
5.6. Mennyiségi jellemzők meghatározása áramlásvezérelt rendszerben . . . . .	31
5.7. Alkalmazott analitikai módszerek . . . . .	32
<b>6. Modellszámítások</b>	<b>35</b>
<b>7. Koncentrációeloszlás számítása</b>	<b>38</b>
<b>8. Eredmények</b>	<b>40</b>
8.1. Mintázatképződés a klorition-tetrationátion (CT) rendszerben . . . . .	40
8.1.1. Csapadékmintázatok minőségi és mennyiségi jellemzése . . . . .	40
8.1.2. A frontsebességek alakulása a kísérleti körülmények változtatásával	42
8.1.3. A mintázatképződés hajtóerejének meghatározása . . . . .	43
8.1.4. A kísérleti eredmények reprodukciója modellszámításokkal . . . . .	45
8.2. Kobalt(II)-oxalát csapadékképződés áramlásvezérelt rendszerben . . . . .	48
8.2.1. Komplexképződés vizsgálata . . . . .	48
8.2.2. Mintázatképződés . . . . .	52
8.2.3. Közegmozgás szerepe a mintázatképződésben . . . . .	53
8.2.4. A csapadék összetétele és szerkezeti tulajdonságai . . . . .	59
8.3. Réz(II)-kobalt(II)-oxalát mintázatképződés áramlásvezérelt rendszerben . .	65

8.3.1.	Csapadékképződés a réz(II)-kobalt(II)-oxalát rendszerben . . . . .	65
8.3.2.	A csapadékmintázat mennyiségi leírása . . . . .	70
8.3.3.	A réz(II)-kobalt(II)-oxalát csapadék összetétele és mikroszerkezete	76
<b>9.</b>	<b>Összefoglalás</b>	<b>82</b>
<b>10</b>	<b>Summary</b>	<b>87</b>
	<b>Irodalomjegyzék</b>	<b>91</b>
	<b>Melléklet</b>	<b>103</b>
1.	A kobalt(II)-oxalát rendszerhez tartozó Wolfram Mathematica adatbeviteli fájl	103
2.	A réz(II)-kobalt(II)-oxalát rendszerhez tartozó Wolfram Mathematica adatbeviteli fájl . . . . .	104
	<b>Köszönetnyilvánítás</b>	<b>108</b>

# 1. Bevezetés

A környezetünkben lévő élő szervezetek, természetbeli mintázatok kialakulásakor, vagy akár a környezetet ért természeti katasztrófák lejátszódásakor is számtalan transzportfolyamatot azonosíthatunk, melyekben egyidejűleg történhet tömeg (vagy anyag), energia, impulzus és töltés áramlása. Az anyagtranszport három fő folyamat – diffúzió, konvekció, migráció – révén következhet be [1]. A diffúziós anyagvándorlás során egy anyag koncentrációja a közeg egyes térbeli pontjaiban nem azonos, így az anyag részecskéi a magasabb koncentrációjú hely felől az alacsonyabb koncentrációjú hely felé kezdenek vándorolni. A konvekció is anyagvándorlási folyamat, ugyanis a közeg makroszkópikus áramlása révén bekövetkező elmozdulását jelenti. Erre példa a tömeges halpusztulással járó cianid- és nehézfém-szennyezés (Pb, Cu, Zn) a Tiszán 2000-ben [2]. De a 8 évvel ezelőtt bekövetkezett vörösiszapnak nevezett erősen lúgos kémhatású maró hulladék kiáramlása, szétterülése, mely a talajba, a felszíni, felszín alatti vizekbe kerülve az élővilág károsulását eredményezte [3], illetve az Exxon Valdez tankhajó katasztrófája során a szénhidrogén-szennyezés terjedése Alaszkában 1989 tavaszán, ami jelenős kárt tett a tengeri élővilágban és madárvilágban, is idesorolható [4]. Sajnos példájukat követte a Deepwater Horizon olajfúrótorony felrobbanása is 2010-ben [5].

Homogén kémiai rendszerekben az egymással reagáló és diffundáló anyagok különleges alakzatokat hozhatnak létre. Amennyiben a koncentráció a térben nem homogén eloszlású, úgy térbeli gradiens indukálódik, melyet a transzportfolyamatok módosíthatnak és a kezdetben homogén rendszerben különböző geometriai alakzatokhoz hasonló térbeli eloszlás jöhet létre, melyet mintázatnak nevezünk [6]. A mintázatképződéshez szükséges a tökéletes szimmetria megtörése, mely a gravitáció hatására is létrejön. Ennek következtében a rendszerben az anyag átrendeződik és követi a szimmetriát megtörő erő alakját [7].

Ezen folyamatok megértéséhez járul hozzá a kémiai rendszerekben létrejövő tér- és időbeli struktúrák mechanizmusának tanulmányozása. Az oszcilláló kémiai reakciók csoportjában számos példát találunk mozgó kémiai mintázatra. E jelenségek létrejöttéhez egyidejűleg teljesülnie kell termodinamikai és kinetikai feltételeknek is. A legismertebb a Beluszov-Zsabotyinszkij (BZ) reakció, mely leggyakrabban alkalmazott változata a piros-kék színváltozással járó bromát-malonsav-ferroin reakció [8, 9]. E reakció hajtóereje a periodikus koncentrációeloszlás, mely akkor alakulhat ki, ha az egyensúlyi állapottól távol vagyunk, ami a termodinamikai feltétel. A kinetikai feltétel pedig, hogy az adott reakció mechanizmusában érvényesüljenek pozitív és negatív visszacsatolások. Ismertek stacionárius reakció-diffúzió mintázatok, melyek pöttyökből, csíkokból, sávokból képződött, időben állandó struktúrák. Ilyen például a Turing-mintázat, mely egy véges hullámhosszúságú stacionárius mintázatot jelent. Alan Turing 1952-ben megjelent cikkében megállapította [10], hogy ha egy homogén rendszerben van stabil stacionárius állapot, akkor abból a térbeli fluktuációk hatására szabályos koncentrációeloszlás, azaz mintázat jöhet létre. Ennek jól definiált hullámhossza



van, és abban az esetben alakul ki, ha a reagáló anyagok eltérő sebességgel diffundálnak. Az 1990-es években De Kepper és munkatársai kémiai rendszerekben hoztak létre stacionárius reakció-diffúzió mintázatot. A modellreakció a klorit-jodid-malonsav reakció volt, melyben kiemelkedő szerepet játszott a keményítő, amely lelassította az egyik komponens mozgását a többiéhez képest, így tette lehetővé a mintázat létrejöttét [11]. A hidrogénionra autokatalitikus reakciókban is megfigyeltek Turing-mintázatokat az autokatalizátor egy kritikus értéket meghaladó megkötésével. A mintázatot a jodátion-szulfition-[hexaciano-ferrát(II)]-ion és a jodátion-szulfition-tiokarbamid reakciókban is kimutatták [12–14].

Számos tudományterületen foglalkoznak nemlineáris dinamikai rendszerekkel, de ihletet kaptak már dizájnerek, formatervezők is. Mivel a reakció-diffúzió rendszerekben kialakuló minták jól reprodukálhatók a mintázatképződésre megalkotott modellszámításokkal, bárki számára lehetőség nyílik a legkülönbébb mintázatok létrehozására. Néhány divattervezőt is magával ragadott az egyedi minták saját tervezése és kialakítása, vagy épp az állatvilágban megfigyelhető leopárd pöttyök és zebra csíkok generálása. Erre néhány példa megtekinthető az 1. ábrán.



1. ábra. Kémiai reakció-diffúzió mintázatok [14, 15] és az általuk inspirált textilek felhasználása és egyedi kerámiák [16].

Heterogén kémiai rendszerekben is a legkülönbébb alakzatok fejlődhetnek ki a körülmények megválasztásától függően. Ha egyensúlytól távoli rendszerről beszélünk, akkor ön-szerveződő folyamatok révén bizonyos, kezdetben homogén kémiai reakciókban megfigyelhető a molekulák makroszkópikus rendeződésével tér- és időbeli struktúrák kifejlődése adott feltételek mellett. A legegyszerűbb példák közé tartoznak a csapadékképződéssel járó reakció és a diffúzió kölcsönhatása révén létrejövő csíkos Liesegang-szerkezetek, illetve az ozmotikus hatások következtében kialakuló szilikátnövények. Ha a korábbiakban említett konvekció is szerepet játszhat a mintázatképződésben, akkor függőleges csőszerű alakza-

tok vagy vízszintesen terjedő csapadékok keletkezése figyelhető meg a sűrűségviszonyok függvényében. A természetben és az élőszervezetekben is felfedezhetünk a 2. ábrán látható mintázatokat, melyek az adott rendszer önrendeződő és/vagy -szerveződő mechanizmusa által fejlődnek ki. Amennyiben a csapadékképződésen alapuló mintázatképződésre gondolunk, akkor a példák közül a legszembetűnőbb a kőzeteké és az ásványoké. Léteznek érdekes alakzatok a föld alatt, a barlangok mélyén, gondoljunk csak a barlangi kiválásokra, a különféle cseppkövekre, sztalaktitokra (függőcseppkövekre), sztalagmitokra (álló cseppkövekre) és a szalmacseppkövekre, vagy az óceánok mélyén a hidrotermális hasadékoknál lévő érckonkréciókra.



2. ábra. Természetbeli mintázatok [17].

Doktori munkám során az autokatalitikus kloritron-tetratónátion frontreakció zselatinban történő lejátsszódása során fellépő laterális instabilitást vizsgáltam, melybe beépítettem a bárium-szulfát csapadékképzési reakciót. Kidolgoztam olyan kísérleti körülményeket, melyek lehetővé tették a frontinstabilitás tanulmányozását és a reakció lejátsszódását követően is megmaradó mintázat kialakulását. A kísérleti eredményeket pedig egyszerű modellszámításokkal reprodukáltam. Emellett a kobalt-nitrát, valamint a réz-szulfát, kobalt-nitrát oldatelegy és a nátrium-oxalát oldatreakciója során létrejövő szilárd mintázat kialakulását kívántam feltérképezni, mennyiségileg és minőségileg leírni áramlásvezérelt rendszerben. A közegmozgás nagy szerepet játszik a mintázat kialakításában és a különböző mikroszerkezetű anyagok létrehozásában, ezért tanulmányoztam az egyszerű csapadékképződési reakciók közül az ipari jelentőséggel is bíró átmenetifém-oxalátokat áramlásvezérelt körülmények mellett.

## 2. Irodalmi áttekintés

Az anyag, energia, vagy más mennyiség térbeli áramlását transzportfolyamatnak nevezzük [1]. A vándorlás sebességét kvantitatívan fluxussal jellemezzük, mely az adott fizikai mennyiség egységnyi felületen egységnyi idő alatt történő áthaladása. Gázokban, folyadékokban, vagy szilárd anyagokban a molekulák koncentrációgradiens ellenébe történő elmozdulása a diffúzió. Az adott anyagra jellemző fluxus és a koncentrációgradiens közötti összefüggést Fick első törvénye írja le egy térbeli dimenzióban ( $z$ )

$$\frac{dn_i}{A dt} = -D_i \frac{dc_i}{dz}, \quad (1)$$

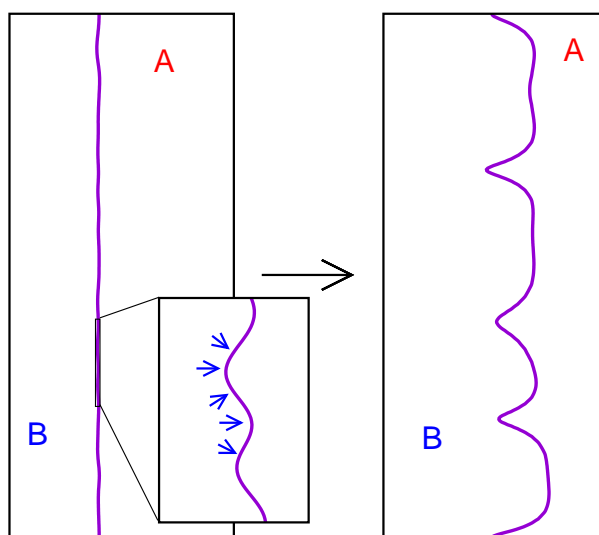
ahol  $n_i$  és  $c_i$  az  $i$ -dik komponens anyagmennyisége, illetve koncentrációja,  $A$  a felület,  $D_i$  az adott komponens diffúzióállandója. A konvekció a legáltalánosabb anyagáramlási folyamat környezetünkben, amit az egyes rétegek közti sűrűségkülönbség, a felületi feszültség változása és a viszkozitás befolyásolhat. Külső elektromos tér hatására pedig az ionok elmozdulása következik be migráció révén, mely gyakran használt megfelelő anyagok térbeli elkülönítésére gélelektroforézis során. A hővezetés során a hő – a hőmérséklet-különbség okozta energiaváltozás – áramlik magasabb hőmérsékletű helyről az alacsonyabb hőmérsékletű felé és a fluxusa a hőmérsékletgradienssel lesz egyenesen arányos, ahol az arányossági tényező a hővezetési együttható. Az impulzus áramlása során a folyadékrétegek közti sebességkülönbség indukálja a transzportot és az impulzusfluxus a sebességgradienssel egyenesen arányos. Ebben az esetben a dinamikus viszkozitás az arányossági tényező. A töltéssel bíró részecskék áramlása során nemcsak az anyagáramlást, hanem a potenciálgradiens mentén kialakuló elektronok vagy ionok vándorlását is figyelembe kell vennünk, melyet elektromos vezetésnek nevezünk. Mindezen transzportfolyamatok kémiai reakcióval történő csatolása érdekes és a természetben is megtalálható mintázatok kialakulásához vezet.

### 2.1. Mintázatképződés kémiai rendszerekben

Ismeretes, hogy egyensúlyi rendszerekben bizonyos körülmények mellett létrejönnek önrendeződő struktúrák, mint például a kristályok vagy makromolekulák esetében [18]. Nem egyensúlyi rendszert tekintve hasonló térbeli szerkezetek figyelhetők meg, de ezen felül lehetőség nyílik új, jellegzetes önszerveződő struktúrák kiépülésére is. A természetben számos példa tárul elénk egyensúlytól távoli rendszerekről, melyek az anyag áramlása által vezéreltek. Ezeknek a rendszereknek a tanulmányozása nagyobb jelentőséggel bír, hiszen több biológiai rendszer is ebbe az egyensúlytól távoli kategóriába sorolható. Feltételezhetőleg a kémiai rendszerekben fellépő önszerveződési folyamatok hasonló törvényszerűségek szerint mennek végbe és egyszerűbb szinten lehetséges leírni az adott jelenséget [19]. A kémiai reakció és az anyagáramlás csatolása által létrejövő érdekes mintázatok figyelhetők meg, mint például az autokatalitikus reakciófrontok vagy kémiai hullámok, spirálok [18].

Kémiai frontnak azt az éles határvonalat definiáljuk, mely elválasztja a reakciótermékeket a reaktánsoktól, ebben a vékony térrészben játszódik le a kémiai reakció. Egy homogén rendszerben indított sík reakció-diffúzió front általában megőrzi alakját terjedése során. Bizonyos körülmények között a stabil front instabillá válhat, mely egy időben és térben változó mintázatot, cellás szerkezetet eredményez. E stabilitásvesztés a sík reakciófrontra merőlegesen létrejövő koncentrációgradiens következtében jön létre, melyet laterális instabilitásnak nevezünk. Kialakulásának két feltétele van: az egyik, hogy a reakció sebességi egyenletében az autokatalizátor részrendje egynél nagyobb legyen, a másik pedig, hogy az autokatalizátor fluxusa kisebb legyen, mint a reaktánsé [20, 21].

A frontinstabilitást a 3. ábra jól szemlélteti, melyen egy balról jobbra haladó, kezdetben síkfront és az abból kialakult cellás szerkezetű mintázat látható az  $A+2B\rightarrow 3B$  reakcióban [22].



3. ábra. A balról jobbra terjedő síkfront stabilitásvesztését követő cellás szerkezet kialakulása. A kék nyilak a B komponens, az autokatalizátor diffúzióját jelölik.

Közelebbről szemlélve a reakciófront mikroszkópicusan egyenetlen a kísérleti zaj miatt, így ha az előrehaladó, azaz a front haladási irányába mutató szegmenst tekintjük a  $B$  autokatalizátor fluxusa csökken, míg a lemaradó szegmenseknél növekedés tapasztalható. Ha az  $A$  reaktáns fluxusát tekintjük, akkor pont fordított a helyzet. A lemaradó szegmenseknél az autokatalizátor koncentrációjának dúsulása a front felgyorsulását eredményezi a síkfronthoz képest. Az előrehaladó részeknél az autokatalizátor diffundálása széttartó irányokba történik, mely a front lassulását okozza. Tehát a síkfront stabilitását az autokatalizátor diffúziója tartja meg azáltal, hogy csökkenti a rendszerben lévő zajokat és perturbációkat. A reaktáns tekintve a fluxusbeli változása a kezdeti perturbációk növekedését eredményezi. A két ellentétes folyamat során a reaktáns és az autokatalizátor diffúziója verseng egymással. A front stabilitásvesztése akkor következik be, ha a reaktáns fluxusa az autokatalizátorénál nagyobb. Horváth és Showalter [23] figyelte meg először a laterális instabilitás jelenségét

a jodát-arzénessav reakcióban, melynél a kezdetben planáris front enyhe felhasadást mutatott. Kísérleteik során az autokatalizátor fluxusát immobilis komplex reverzibilis képződésével csökkentették ciklodextrin alkalmazásával, mely a reakcióban képződött jodidiont kötötte meg szelektíven. A reakció megismerését követően kutatások folytak egyéb, instabilitást mutató frontreakciók után, ahol a felhasadás mértéke nagyobb a jodát-arzénessav reakcióban tapasztaltaknál. A klorition-tetrationácion autokatalitikus frontreakció bizonyult a legalkalmasabbnak további tanulmányozás szempontjából [24], melyben a hidrogénion az autokatalizátor. Ahhoz, hogy az instabilitás ki tudjon alakulni az autokatalizátor fluxusának kisebbnek kell lennie a többi komponens fluxusánál. A reakcióban autokatalizátorként résztvevő hidrogénion részleges megkötése a mátrixhoz kötött karboxilát-karbonsav egyensúllyal



jelentősen befolyásolható. Ha növeljük a karboxilátsóport koncentrációját, akkor kellő mértékben le lehet csökkenteni a szabad hidrogénion mennyiséget, így az autokatalizátor fluxusát is. Kutatócsoportunk korábban már részletesen tanulmányozta a klorition-tetrationácion reakcióban az autokatalizátor reverzibilis megkötésének hatását a frontalakra poliakrilsav-oldatban, illetve poliakrilamid gélben [25, 26]. A térhálósított nátrium-metakrilát tartalmú poliakrilamid hidrogélben a karboxilátsóport mennyiségének növelésével lehetséges a hidrogénion diffúziójának a lassítása, miközben a többi reaktáns diffúziójának a sebessége nem változik. Az autokatalizátor megkötésének mértékétől, vagyis a metakriláttartalomtól függ a kialakuló front alakja adott edényszélességnél [24]. A háromdimenzióra kiterjesztett reakciókban azt tapasztalták, hogy a kialakult cellás mintázat hullámhossza és amplitúdója kisebb mértékben csökken, mint kétdimenzióban [27]. Kémhatásra érzékeny gélt alkalmazva savkatalizált autokatalitikus reakció során a pH-változás olyan nagymértékben befolyásolja a gél szerkezetét, mely jelentős térfogatváltozással jár, és így hatást fejt ki a front stabilitására is [28].

A reakciófront laterális instabilitását nemcsak tisztán a diffúzió és a reakció kölcsönhatása okozhatja, hanem a reakcióban létrejövő konvekció is előidézhetheti. Ez alapján különböztetünk meg diffúzív, illetve konvektív instabilitást. A konvekció kialakulását befolyásolhatja három tényező: a sűrűségkülönbség, a felületi feszültség és a viszkozitás változása. Ha egymásra rétegzünk két különböző sűrűségű egymással nem elegyedő folyadékot, ahol a kisebb sűrűségű helyezkedik el felül és tekintjük a határfelületet gravitációs térben, akkor a határvonal megőrzi stabilitását. Fordított esetben pedig közegmozgás indukálódik, mely a határfelület stabilitásvesztésével jár. A jelenséget Rayleigh-Taylor instabilitásnak nevezik, mely során az alsó rétegben elhelyezkedő kisebb sűrűségű folyadék felnyomja a felette lévő, melynek következtében megindul a közegáramlás [29].

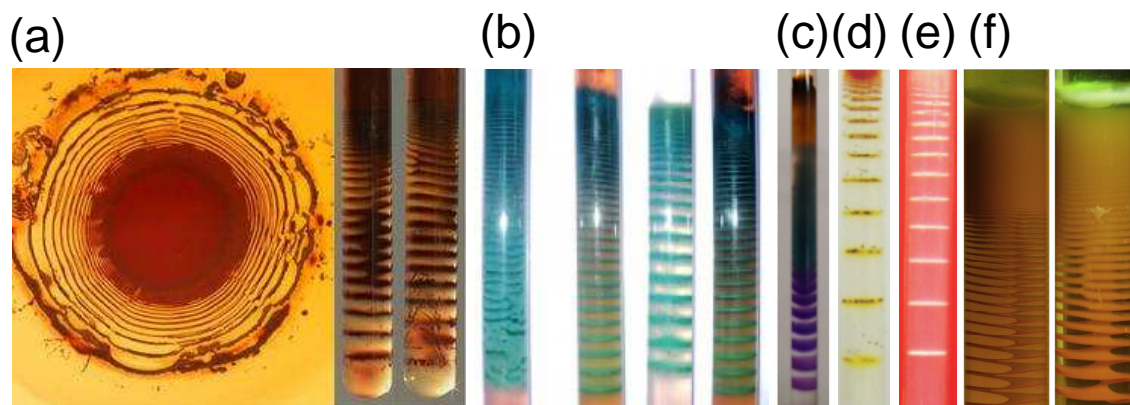
Autokatalitikus reakcióknál a kémiai összetétel változása és a felszabaduló reakcióhőből származó hőmérséklet-változás együttesen eredményezik a fellépő sűrűségkülönbséget,

mely befolyásolja a reakciófront sebességét, alakját. A tisztán reakció-diffúzió frontokhoz képest az intenzív közegmozgás jelentős mértékben növeli a reakció sebességét. Azt, hogy a reakció során a diffúzió, vagy a konvekció alakítja ki az instabilitást, a reakcióedény geometriai paraméterei szabják meg. Ha a sűrűségkülönbség okozta reakcióelegy keveredéséhez nincs elegendő tér, akkor a konvekció háttérbe szorul. Korábban megállapították, hogy a sebesség függ az alkalmazott cső átmérője mellett a terjedés irányától is [30]. Továbbá Nagypál és munkatársai egydimenziós térben vizsgáltak egy reakciófrontot, és azt tapasztalták, hogy adott csőátmérőnél a frontsebesség függ a hőátadás mértékétől is [31]. Kellően kicsiny csőátmérőnél a kezdetben síkfront megőrzi alakját a reakció lejátszódása alatt. A jodát-arzénessav reakcióban mutatták ki, hogy a cső keresztmetszetét növelve a kezdetben aszimmetrikus front szimmetrikussá válik [32]. Kétféle konvekciót különböztethetünk meg aszerint, hogy a kémiai összetétel változása gyakorol-e hatást a frontra, vagy a hőeffektusból származó sűrűségcsökkenés válik összemérhetővé a kémiai összetétel változásából származó sűrűségváltozással. Az előbbi egyszerű, az utóbbit összetett konvekciónak nevezzük. Egyszerű konvekció esetén kutatócsoportunk mennyiségileg is leírta, hogy a klorit-tetrationát rendszerben nagyobb reaktánskoncentrációnál hamarabb jelenik meg a mintázat, mint hígabb oldatok alkalmazásával állandó hidroxidion-koncentráció esetén. Továbbá a lefelé terjedő frontoknál a hidroxidion-koncentráció növelése a reaktáns- és termékoldatok közti sűrűségkülönbségcsökkenés révén lassítja a frontot, és a kezdetben létrejövő cellák hullámhossza nő, azaz az instabilitás mértéke csökken [33]. De Kepper és munkatársai 2001-ben meghatározták, hogy az egy pontból indított frontreakciók egy bizonyos távolság elérése után megállnak, és nem terjednek tovább [34].

## 2.2. Csapadékmintázatok

Mivel célom heterogén rendszerek tanulmányozása, az irodalmat is ennek megfelelően tekintem át. Az egyik legrégebbi mintázatképződés heterogén kémiai rendszerben a Liesegang-jelenség, amelyet felfedezője már több, mint 100 éve írt le az ezüst-nitrát kálium-bikromát reakcióján keresztül [35,36]. A gyűrűkből álló mintázat keletkezésének alapja egy csapadékképződési reakció diffúzióval történő kölcsönhatása [37]. Az alakzat létrehozása egyszerű: egy elektrolitot adott koncentrációban tartalmazó gélre rétegezzük egy másik elektrolit nagy koncentrációjú oldatát. A mintázat kialakulását a komponensek anyagtranszportja irányítja azáltal, hogy a nagyobb koncentrációjú elektrolit a gélbe diffundál. A megfelelően megválasztott elektrolitpár vízben oldhatatlan, színes csapadékot képez egymással és kémcsőben egy csíkos, míg vékony rétegben körkörös mintázatot kapunk a 4. (a) ábrán látható módon. A csapadékszónák a kiindulási ponttól egyre nagyobb távolságban, egyre lassabban jelennek meg. A sávok egyre vastagabbak és a végső szerkezet több óra, vagy akár több nap alatt alakul ki. A mintázat előállítása számos csapadékképző rendszerben már bizonyított, ahol a sávos szerkezet különleges színekben pompázik (lásd a 4. ábrát). A mintázatok közötti távol-

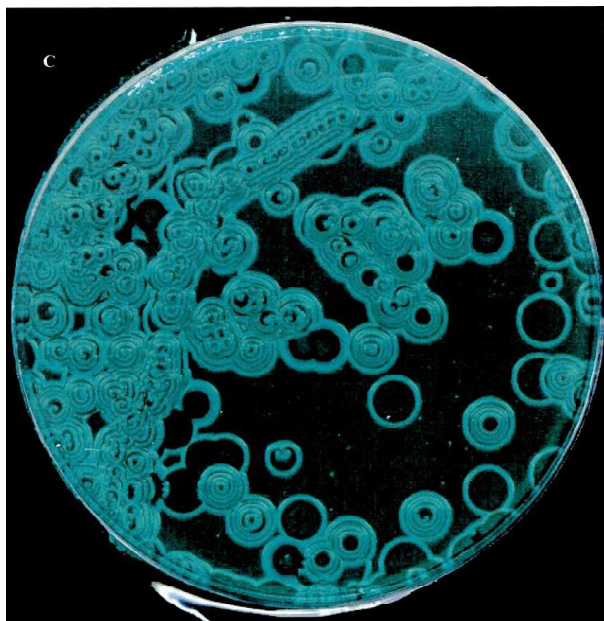




4. ábra. Liesegang mintázatok különböző csapadékok esetén, ezüst-dikromát (a) [38], kobalt-hidroxid (b) [39], kobalt-foszfát (c) [40], ólom-jodid (d) és ólom-fluorid (e) [41], réz-dikromát hélix mintázat (f) [42].

ságra, a keletkezésük idejére és a sávok vastagságára meghatározott kísérleti törvényszerűségeket egyszerű modellszámításokkal is bemutatták [43,44]. Az alapjelenségtől különböző struktúrákról is olvashatunk az irodalomban, úgymint kétdimenziós spirálokról, pöttyökről, csíkokról, továbbá háromdimenziós hélix mintázat kialakulásáról is, ahol a klasszikus eset szabályai már nem érvényesek [42,45–47]. Hantz és munkatársai a réz-klorid tartalmú polivinil-alkohol vékony gélrétegébe diffundáltattak nátrium-hidroxidot, melynek következtében és az alkalmazott koncentráció arányok hatására ebben az egyszerű rendszerben számos mintázatot azonosítottak, mint például az 5. ábrán látható spirálokat [48].

A Liesegang-mintázat kialakítása több kutatót is foglalkoztatott, erre többféle módszert is alkalmaztak ezidáig. Például az elektromos erőter is hatással bír a mintázatképződésre, mivel a reakció ionok között megy végbe [49]. Bena és munkatársai az elektromos áram időzített alkalmazásával képesek az állandó hullámhosszú periodikus mintázat szabályozott kialakítására, melynek hullámhossza az áramerősséggel befolyásolható [50]. A kísérleti felismerésen alapuló tény, hogy a mintázat függ a gél anyagi minőségétől aktívan vizsgálják a mai napig több rendszerben is [51]. A gélközeg kontrollált összetételének változtatásával az egyszerű csapadékszónák helyett kialakulhatnak gömbök, gyűrűk és spirálok, melyet megfigyeltek Kárpáti-Smidróczki és munkatársai polivinil-alkohol gélben a  $Mg(OH)_2$  rendszerben [37]. Dayeh és munkatársai egy érdekes jelenséget írtak le a kadmium-szulfid-hidroxid rendszerben zselatin mátrixban, ahol az összetétel megváltoztatásával a sávok szerkezet felszakadozik és pöttyök képződnek [52]. Attól függően, hogy a klasszikus zselatin reakcióközeget alkalmazzák, vagy agaróz gélben Lagzi és munkatársai fraktálstruktúrájú dendrit kristályokat azonosítottak az ezüst-dikromát rendszerben [53], melyet a mikroszerkezet tekintetében tovább vizsgáltak és írtak le Ibrahimék [54]. A Liesegang-jelenséget kutatók olyan anomáliát is megfigyeltek már, ahol a külső elektrolit diffundálásának irányába a sávok nem távolodnak egymástól, hanem ellenkezőleg, egyre közelednek. A fordított Liesegang-jelenség mechanizmusát Karam és munkatársai a  $PbCrO_4$  rendszerben vizsgálták és megállapították,

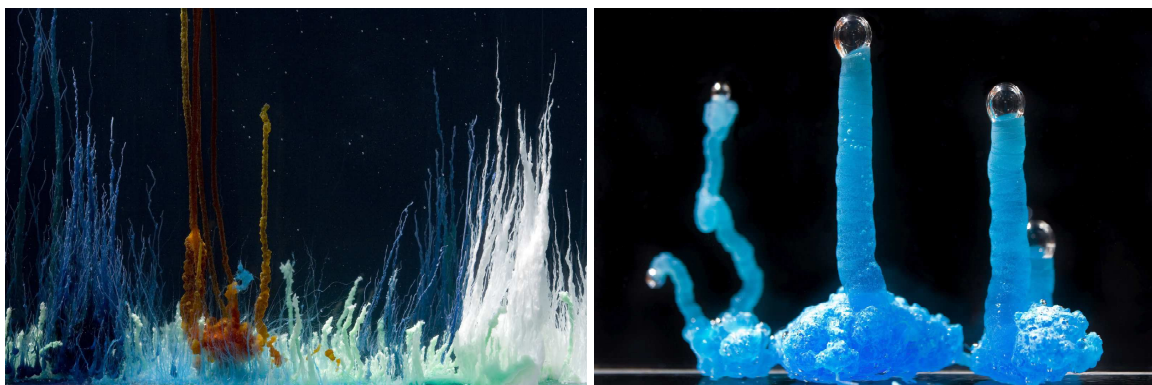


5. ábra. Réz-hidroxid kétdimenziós céltábla és spirál mintázata [48].

hogy a vastagabb sávok között másodlagos ekvidisztáns sávok szerkezet alakul ki [55]. A  $\text{Co}(\text{OH})_2$  rendszer sajátos álló- és érdekes mozgómintázatot is képes produkálni [39, 56], mely egy amin komplexképződési reakciónak köszönhető, ami a csapadék visszaoldódását eredményezi [57]. A kísérleti geometria megválasztásával is befolyásolható a mintázatképződés [58, 59]. Badr egy különleges kísérleti geometria, egy gélből készült gömb alkalmazásával fedezte fel, hogy a vizsgált kobalt-hidroxid rendszer háromdimenziós úgynevezett hagyma szerkezetű sávok szerkezet alakít ki [60]. Tóth és munkatársai tanulmányozták, hogy mi rejlik a klasszikus ezüst-dikromát rendszerben is megfigyelt mintázatképződés kialakulása mögött. A sávokon belül egy mag-héj struktúrával rendelkező nano- és mikrokristályokból álló szerkezetet azonosítottak, ahol a zselatin közeg redukáló hatása miatt a csapadékképződést megelőzi az  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$  nanorészecskék képződése, melyek gócképző funkciót látnak el a mikro- és makroszkópikus sávok képződésében [61].

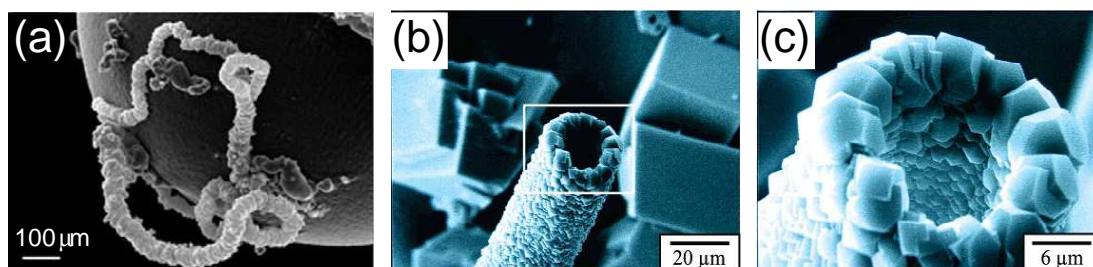
A diffúzió mellett az ozmózis következtében fellépő anyagáramlás hozza létre a szilikátnövényeket [62]. Ezen klasszikus kémiai kert (lásd a 6. ábrát) olyan reakciók során jön létre, amikor szilárd fémsókat, mint például réz-szulfátot vagy kobalt(II)-kloridot adunk nátrium-szilikát vizes oldatához, a vízüveghez. A kialakuló átmenetifém-szilikát oldhatatlan féligáteresztő hártyát alkot a sókristály körül. A fellépő ozmózisnyomás következtében oldószer áramlik belülré, amely egy idő után a hártya kiszakadásához vezet. A két elektrolit érintkezése során újabb fém-szilikát hártya alakul ki. Ez a folyamat a sűrűségkülönbség miatti közegmozgással együttesen eredményezi a legtöbbször függőleges irányban növekedő csövek képződését [64]. Különböző sók alkalmazása esetében különböző alakzatok képződhetnek: csövek, tűk, kupolák [65]. Cartwright és munkatársai különböző koncentrációjú nátrium-szilikát-oldatban kialakuló struktúrákat vizsgálta anyagtudományi szempontból [66]. Vá-





6. ábra. Kobalt- és réz-sót tartalmazó szilikátnövények [63].

lasztásuk néhány, a negyedik periódusban található fém (Ca, Mn, Co, Ni) sóira esett, melyekből készített pasztillát helyeztek az edény aljára. Azt az általános szabályt figyelték meg, hogy keskeny csövek csoportja képződik kis nátrium-szilikát koncentrációnál, míg nagyobb koncentrációnál különállóbb, vastagabb csövek jönnek létre. Az elektronmikroszkópos képek alapján a csövek falai keresztmetszetükben nem homogének, vagyis két réteg alkotja a falat. A belső rész fém-oxid-hidroxid, míg a külső felét a csöveknek fém-szilikát alkotja. Takiguchi és munkatársai egy olyan kísérleti elrendezést alkalmaztak, ahol a két reaktáns egy féligáteresztő membrán választja el [67]. Ezzel a kísérleti összeállítással lehetőség nyílik egy csapadékfilm kiépülésére, mely a rendszerben egyszerű oldatreakció során nem alakulna ki. A kalcium-karbonát rendszerben a kristálynövekedés a kationcserélő membránon a nátrium-karbonát-oldat felől kezdődik meg, méghozzá csöves agglomerátumok alakulnak ki merőlegesen a membrán felületére (lásd a 7. (b–c) képek). Makki és munkatársai kidolgoztak egy olyan módszert, mely során a réz-szulfát reaktáns egy polimergyöngybe töltik [68]. Amint a gyöngy érintkezésbe kerül a nátrium-szilikát-oldattal, egy csapadékhéj épül ki a felületén, melyből néhány mikrométer átmérőjű csövek nőnek ki a gyöngy átmérőjétől függően (lásd a 7. (a) ábrát). A klasszikus, egy adott forrásból növesztett csőszerű csapadékok esetében a szintézis nem irányítható, így többféle kísérleti technikát is kidolgoztak ennek ki-

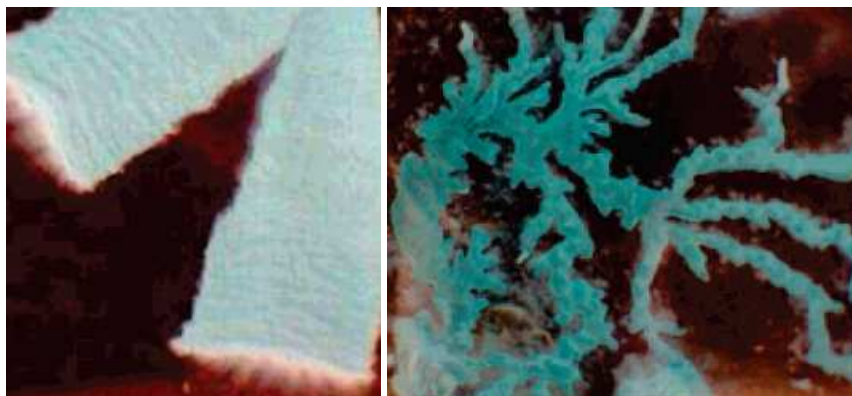


7. ábra. Az elektronmikroszkópos képe a réz-szulfáttal töltött agaröngyön képződött réz-szilikát üreges csöveknek (a) [68], illetve a kationcserélő membránon növesztett kalcium-karbonát csövek szerkezete (b–c) [67].

küszöbölésére. Steinbock és munkatársai [69] bemutatták, hogy a sókristály helyett a belső elektrolitban létrehozott buborék alkalmazásával szabályozott körülmények között lehet szilikátsapadékot kialakítani és a jelenséget mennyiségileg jellemezni. A buborékkal vezérelt módszer alkalmas a csapadékmembránok tanulmányozására és általa kontrollálható a csövek falának összetétele [70], ahogyan Roszol és Steinbock a szilikát-réz-hidroxid és a szilikát-cink-hidroxid rendszerben leírták [71]. A módszer továbbfejlesztésre került Makki és Steinbock által oly módon, hogy lehetőség nyílt a függőleges irányú csőnövekedés sebességének szabályozására [72], melyet alkalmaztak a lumineszcens CdSe-ZnS nanorészecskék beépítésére szilikát tartalmú cink-oxid/hidroxid csövekbe [73]. A fémionok beadagolása megfelelő áramlási sebesség alkalmazásával lehetővé teszi, hogy ellenőrzött és reprodukálható módon állítsunk elő üreges csöveket. Kaminker és munkatársai az tűzték ki célul, hogy egy olyan módszert dolgozzanak ki, mellyel jól szabályozott módon lehet egyedülálló nyitott csöveket szintetizálni, melyet az alumínium-klorid és a nátrium-szilikát közti reakciónál használtak és írtak le [74]. A vegyészek virágoskertjéhez hasonló jelenség nemcsak nátrium-szilikát reakcióval kivitelezhető, hanem bizonyos fém-hidroxid és fém-foszfát csapadékok esetében is előállíthatók csövek. A csőképződés jelenségét Maselko és munkatársai az  $\text{AlCl}_3 - \text{NaOH}$  rendszerben vizsgálták, mely során alumínium-klorid pasztillát helyeztek nátrium-hidroxid-oldatba [75]. A folyamat egy féligáteresztő  $\text{Al}(\text{OH})_3$  membrán kiépülésével kezdődik, majd az ozmózisáramlás általi nyomáskülönbség miatt a hártya kidurran és megindul a csövek kiépülése. Batista és munkatársai egy érdekes jelenséget tanulmányoztak a vas(II)-klorid-oldatba történő nátrium-szulfid-oldat beáramoltatását követően [65]. Összetételtől függően megfigyeltek függőlegesen felfelé növekvő gombaszerű képződményeket, és egy határérték felett pedig üreges csöveket azonosítottak. A réz-szulfát-oldat nátrium-szilikát-, vagy foszfát-oldatba történő beáramoltatása révén is üreges csövek alakulnak ki [76]. Kimutatták, hogy az ozmózis hozzájárul a csövek létrejöttéhez és a csövek belső és külső szerkezete eltérő. Kívülről egy sima felület található, míg a réz-foszfát esetében a cső belső oldalát nanovirágok, a réz-szilikátnál pedig nanogömbök borítják. A szilikátnövények képződését fordított módszerrel tanulmányozták Pagano és munkatársai, méghozzá a réz-szulfát-oldatba helyezett nátrium-szilikát kristály, vagy annak beinjektált oldatának segítségével [77]. A rendszerben uralkodó sűrűségviszonyok következtében a csövek fentről lefelé irányultan növekedtek. Áramlásmentes közegben vizsgálta a szilikátnövények reakcióját Jones és munkatársa [78], amikor mikrogravitációs körülmények között csövek és érdekes ujjyszerű képlekeny képződmények keletkeztek, mely bizonyítja az ozmózis szerepét [79].

A szilikátnövényekhez hasonló csapadékmintákat mutat a réz-szulfát-oldat nátrium-foszfát-oldatba történő beáramoltatásakor létrejövő alakzat [80]. Abban az esetben, amikor a réz-szulfát-oldat sűrűsége nagyobb a nátrium-foszfáténál, a csapadék a Petri-csésze alján keletkezik, és ott növekszik a rétegek egymásra rakódásával (ld. a 8. ábra bal oldali képét). Ellenértés sűrűségviszonyoknál a kifejlődő csapadék a Petri-csésze aljáról a nátrium-foszfát-oldat tetejéig függőlegesen, majd az oldat felszínén vízszintesen növekszik csatornás szerkezetet

eredményezve. Növekedésük során a csatornák jól elkülöníthető szelvényekre tagolódnak, a képződő szerkezeten belül pedig a 8. ábra jobb oldali képén látható módon sötétebb és világosabb sávok periodikus ismétlődése figyelhető meg. Hussein és munkatársai a 9. ábrán



8. ábra. Réz-foszfát csapadékok képe [80].

látható összetett mintázat képződését találták a kalcium-szilikát rendszerben [81]. A kísérlet során egy nyitott edény alján lévő furaton keresztül áramoltatták a kalciumionok oldatát a nátrium-szilikát-oldat felszínére egy perisztaltikus pumpa segítségével. A csapadékon belül különböző szerkezeteket figyelhetünk meg, mint a középen elhelyezkedő spirál, mely radiálisan növekszik, míg a rendszer tulajdonságából adódóan átvált sugárirányú ujjak, ágak képzésére.

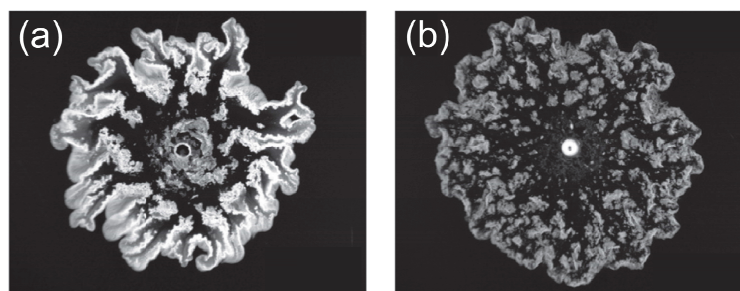


9. ábra. Kalcium-szilikát rendszerben a folyadék–levegő határfelületen kialakuló mintázat képe [81].

A vegyészek virágoskertjéhez hasonló objektumok növeszthetők az oldatok beinjektálásával úgynevezett Hele-Shaw cellában is, amely egy kvázi két dimenziós reakcióedény, két párhuzamos lapból áll meghatározott kicsiny távolságra egymástól. Ez a geometria gyakran használt a viszkózus ujjasodás jelenségének laboratóriumi körülmények közti tanulmányozására, mely során egy kevésbé viszkózus oldatot nyomunk egy másik, viszkózusabb folyadékba [82]. A kifejtett nyomás és annak kezdeti egyenetlen eloszlása miatt a két folyadék

közti határfelület elveszti stabilitását, és elágazó mintázatok alakulnak ki, melyek legjobban fraktálgeometriával írhatók le. Amennyiben egy csapadékképzési reakcióval csatoljuk az említett viszkózus ujjasodás jelenségét, akkor a csapadék koncentrációjának függvényében változik a kialakuló mintázat [83]. A kísérletek során vas(II)-nitrát glicerinen oldott nagy viszkozitású oldatába fecskendeztek be hexaciano-ferrát(II)-oldatot, melynek következtében a csapadék azonnal levált a határfelületen. Adott koncentrációtartományban megfigyelték, hogy az elágazó alakzatok helyett egyenes irányultságú struktúrák képződnek. A klasszikus szilikátnövényeket produkáló fém sók (kobalt, kalcium, nikkel, réz) reakcióját vizsgálták Haudin és munkatársai nátrium-szilikátot vagy karbonátot tartalmazó Hele-Shaw cellában [84,85]. Megállapítottak egy általános trendet, miszerint állandó áramlási sebesség mellett változó összetétel esetén különböző mintázatok jelennek meg, mint spirálok, virágok, féreg alakúak vagy szálak.

Részletesen vizsgálták Schusztter és munkatársai az úgynevezett fordított kalcium-karbonát rendszert, ahol a kationokat tartalmazó Hele-Shaw edénybe állandó sebességgel áramoltatták az anionokat tartalmazó oldatot. A kísérleti paraméterek, úgymint áramlási sebesség, kezdeti koncentrációk változtatásának függvényében különféle mintázatok jelentek meg a szabályos korongtól a virág mintázatokig [86, 87]. Bemutatták, hogy az áramlásvezérelt körülmények között befolyásolni képesek a leváló csapadék mennyiségét és térbeli eloszlását. Megfigyelték, hogy a bárium-klorid és a nátrium-karbonát reakciója hasonló mintázatot képes produkálni, mely a kísérleti paraméterek beállításával elérhető (lásd a 10. ábrát) [88].



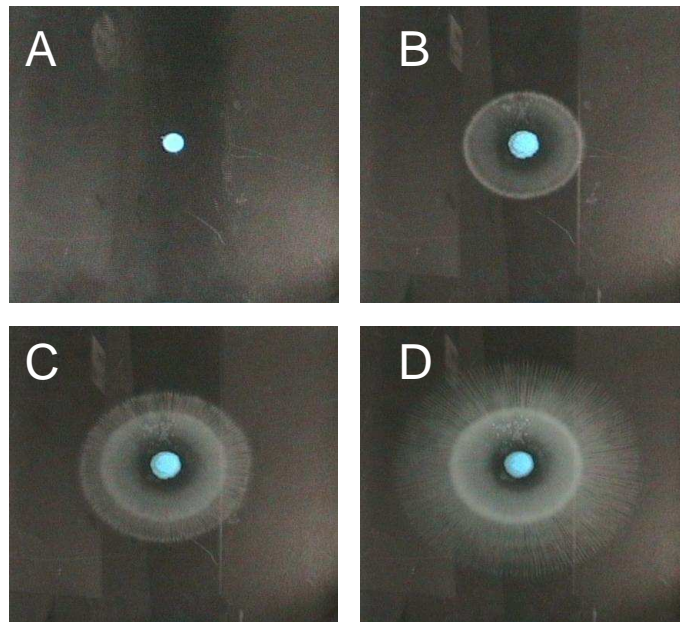
10. ábra. Kalcium-karbonát (a), bárium-karbonát (b) mintázat [88].

Kutatócsoportunk áramlásvezérelt rendszerben vizsgálta a kalcium-oxalát és kalcium-karbonát mintázatot, melyet gyors csapadékképzés jellemez [89, 90]. Megállapították, hogy a keletkező kristályok morfológiája eltér az összeöntéssel létrejövő kristályokétól, sőt a kalcium-oxalát esetében a termodinamikailag instabil dihidrát forma képződik [91]. A cérium-foszfát rendszer esetében megállapították, hogy az áramlás jelenléte lehetőséget nyújt arra, hogy a nanokristályok kialakulásában az eddig nem azonosított kristályhasadás folyamatát figyelték meg a transzmissziós elektronmikroszkópos analízis alapján [92].

A reakció egyedisége miatt érdemes megvizsgálni a réz(II)-oxalát rendszer mintázatkép-

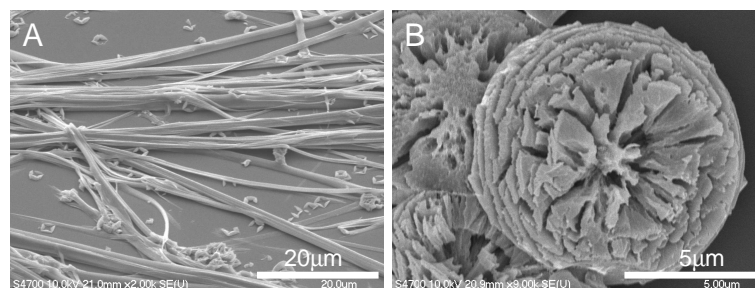


ződését is, mert amikor egy réz-szulfát pasztillát nátrium-oxalát-oldatba teszünk, szimmetrikus, tűszerű mintázat jön létre a 11. ábra alapján. Ugyanilyen szálak szerkezet alakul ki, ha a réz-szulfát-oldatot alulról áramoltatjuk perisztaltikus pumpa segítségével az oxalátoldatba. Először keletkezik egy keskeny csapadékgyűrű, ami adott átmérőig növekszik, rétegződik, végül kifejlődik a szálak szerkezetű csapadék. Kutatócsoportunk kimutatta, hogy a csapadékképződés ezen formáját a sűrűségkülönbség okozta konvekció vezérli [93]. A kísérleti eredmények alapján megállapították, hogy a csapadékképződés mérete az áramlási sebességtől, és a réz- és az oxalát-oldat koncentrációjától függ.



11. ábra. Réz-oxalát csapadék képződése [93].

A finomszerkezetet pásztázó elektronmikroszkóppal tanulmányozta csoportunk. Megállapították, hogy a különböző helyről vett csapadék különböző szerkezetű. A többféle struktúra közül a mikrométer hosszúságú fonalak (lásd a 12. ábra A képét) a szálak szerkezetre jellemzők, míg a 12. ábra B képen megfigyelhető mikrométer átmérőjű gömbök a koncentrációgradiens maximumához közel találhatók. Jongen és munkatársai a réz(II)-oxalát

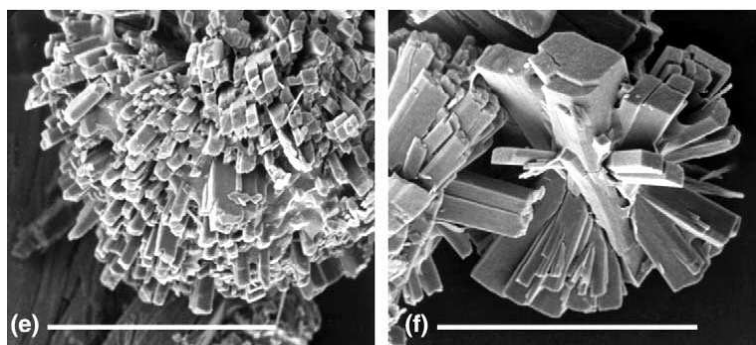


12. ábra. Réz-oxalát pásztázó elektronmikroszkópos képe [93].

kristály mikroszerkezetét tanulmányozva megállapították, hogy a réz-nitrát és a nátrium-oxalát reakciója során mikrométernyi, kocka alakú kristályok képződtek [93,94]. Ha azonban hidroxipropil-metilcellulózt (HPMC) adtak a rendszerhez, más típusú mikroalakzatok domináltak. Továbbá a HPMC koncentrációjának növelésével azt tapasztalták, hogy a kockák helyett egyre inkább hosszúkas hasábok jöttek létre. A legmagasabb alkalmazott koncentrációnál már néhány mikrométernyi pálcika formájú kristályok képződését is megfigyelték.

### 2.3. Átmenetifém-oxalátok előfordulása és alkalmazása

Az átmenetifém-oxalát ásványok széles körben megtalálhatóak a természetben is. Például a különböző zuzmófajok képesek oxálsavat kiválasztani a nehézfém szennyezések elleni védekező mechanizmusuk által, mellyel oldható formává alakítják a nehézfém-tartalmú komponenseit az ásványos kőzetnek. A folyamat eredménye, hogy fém(II)-oxalát kristályok képződnek a zuzmó és a kőzet határfelületén [95–97]. Más organizmusoknál is felfedték, hogy oxalát csapadékképzéssel védekeznek a nehézfém-szennyezés okozta stressz ellen [98–100]. A farothasztó gombák rendelkeznek oxálsavat termelő enzimekkel, így fém-oxalát kristály képzéssel képesek tolerálni a toxikus fémek által szennyezett környezetet, melyek közül a kobalt(II)-oxalát kristályok mikroszerkezete látható a 13. ábrán [101]. A környezeti biotech-



13. ábra. A *Phlebia radiata* (e) és *Trametes versicolor* (f) gombák által szintetizált kobalt(II)-oxalát pásztázó elektronmikroszkópos képe. A méretskála 100  $\mu\text{m}$  [101].

nológia területén ki is használják a biológiai úton történő csapadékképzést a fémionok immobilizációjának megvalósításában, melynek segítségével lehetőség nyílik a bioremediáció mellett a fémek visszanyerésére is ipari melléktermékekből és hulladékból [102]. A biológiai úton képződött átmenetifém-oxalátok között az első publikált szerves réz(II)-oxalát ásványt, melynek a *moolooite* nevet adták a következő általános formulával írták le:  $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ahol  $0 < n < 1$ . Érdekessége, hogy a madár ürülék és a réz-szulfid reakciójában képződik. A természetbeli réz(II)-oxalát szerkezetileg masniszerű egységekből áll, melyben a  $\text{Cu}^{2+}$  és  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ionok oktaéderes koordinációjúak. Clarke és munkatársai megállapították, hogy a kristályvíztartalom a réz(II)-oxalát esetében nincs hatással a kristálymorfológiára [103]. A fém-oxalátok szintetikus analógjainak tanulmányozása fontos, hogy megérthessük a mér-

gező fémek immobilizációjának, a csapadékképzésnek folyamatát a biológiai rendszerekben. A kutatómunkám kapcsán vizsgált reakcióban létrejövő kobalt(II)-oxalát ipari szempontból is fontos, ugyanis hevítéssel kobalt(II/III)-oxid állítható elő, melynek számos felhasználási területe ismert [104–106]. Például katódként alkalmazzák a lítium-kobalt-oxidot ( $\text{LiCoO}_2$ ) a lítiumion-akkumulátorokban, illetve a kobalt(II)-oxid fontos ipari folyamatok katalizátora [106]. Az elektronikában is jelentőséggel bír, mivel a Co-Cu/Cu nanométeres multirétegek mágneses tulajdonsággal rendelkeznek. Kis mágneses térben nagy ellenállásváltozást mutatnak ezek az anyagok, így nagy érzékenyséjük miatt teret nyerhetnek mágneses térérzékelő szenzorokban, például merevlemezek kiolvasó fejeikben [107]. Pigmentként is használják üvegek, zománcok és festékek készítéséhez a kobalt(II)-oxidot, mely kék színt ad. A kobaltkék, egy fontos festék, a kobalt(II)-oxid és az alumínium-oxid vegyülete ( $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) [108]. Számos előállítási módszert alkalmaztak eddig a kobalt(II)-oxalát kristálmorfológiájának irányítására: felületaktív anyag alkalmazása [105], mechanikai szilárd fázisú kémiai reakció [109], gélközeg alkalmazása [110, 111], vagy egyszerű összeöntés révén leváló csapadékképzés [112], mikroemulziós módszer [113], vagy lúgos környezet alkalmazása [114]. Mindezen módszerek segítségével különböző méretű, többnyire néhány mikrométeres pálcika alakú kobalt(II)-oxalát dihidrát forma képződik. Wisgerhof és munkatársai bizonyították röntgendiffrakciós mérésekkel, hogy szobahőmérsékleten az oxálsav és a kobalt-klorid vizes közegű egyszerű oldatreakciója segítségével előállítható a termodinamikailag kevésbé stabil, halvány szürkés  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kristályvizes forma [115, 116]. A kobalt- és réz(II)-oxalátok legfontosabb ipari felhasználása, hogy prekursor vegyületei az átmenetifém-oxidoknak [117]. E két átmenetifémionnak a sugara hasonló méretű, így képesek szilárd oldat képzésre, vagyis képesek egymás helyettesítésére a kristályszerkezetben mint például  $\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [118], mely röntgendiffraktometriás analízissel könnyen megkülönböztethető a két oxalát szilárd keverékétől [119]. A spinell típusú réz-kobaltit katalizátor előállítható szol-gél módszerrel, nitrátoldatok lebomlásával vagy különböző koprecipitációval, mint hidroxidok, karbonátok vagy oxalátok [120–122]. A kobalt-réz-oxidokat és a  $\text{Co}_2\text{Cu}$  katalizátorokat a szén-monoxid hidrogénezési reakciójában használják, hogy magasabb rendű alkoholokat és etanolt állítsanak elő [123–125]. A spinell típusú bináris átmenetifém-oxidok szuperkondenzátorként vagy elektródanyagként kerülnek még felhasználásra [126].

A frakcionált kristályosítás folyamata számos ipari területen alkalmazott, mely során fémoldatok keveréke képes adott kémiai reakcióban időben szeparált sorrendben csapadékot képezni a szilárd komponensek különböző oldhatósági szorzatának köszönhetően [127]. Ez a módszer a vegyészmérnökség területén is jelentőséggel bír, ahol különböző anyagok elválasztása lehetséges nagy tisztasággal, illetve használható az ipari szempontból fontos fémek visszanyerésére hulladékokból [128]. A folyamat a természetben is megfigyelhető a bazaltos magmában az ásványok kristályos formáinak elkülönülése során a sűrűségkülönbség okozta gradiens következtében [129, 130].

### 3. Célkitűzés

Kutatócsoportunk már korábban vizsgálta a laterális instabilitás jelenségét pH-érzékeny poliakrilamid gél, mint reakcióközeg alkalmazásával a klorition-tetrationátion frontreakcióban. Az autokatalizátor hidrogénion fluxusát befolyásolták a hidrogél kiindulási metakrilát monomer tartalmának változtatásával, mely képes immobilizálni a reakcióban az autokatalizátort a karboxiláttartalma révén [26]. Első célom a laterális instabilitás vizsgálata a tranziens mintázatot adó klorition-tetrationátion frontreakcióban és egy gyors csapadékképződési reakció csatolásával időben állandó mintázat létrehozása és minőségi leírása. A frontinstabilitás létrehozásához a szintén karboxilátcsoportokat tartalmazó zselatin hidrogélt alkalmaztam, és a mozgó reakciófront láthatóvá tételéhez brómfenolkék indikátort használtam. A zselatin egy pH- és hőmérsékletérzékeny hidrogél, tehát a kísérleti hőmérséklet megfelelő beállítással elérhető, hogy a reakció előrehaladtával a közeg viszkozitása lecsökkenjen. A kísérleti körülmények kidolgozását követően a vizsgált autokatalitikus reakcióban a fellépő instabilitás hajtóerejének (diffúzió és/vagy konvekció) meghatározását tűztem ki célul. A kísérleti eredmények reprodukálásához pedig modellszámításokat végeztem, mellyel kiegészítettem a kísérleti munkámat.

Továbbá a csoportunk korábbiakban tanulmányozott réz(II)-oxalát rendszerben tapasztalt érdekes, az edény alján elterülő szálakból álló mintázatot azonosított [93]. Célom volt a lassú csapadékképződés háttérében álló komplexképződési folyamatok tanulmányozását követően hasonló komplexképződési folyamatokkal leírható rendszerben kialakítani az egyedi mintázatot. A választásunk a kobalt és/vagy rézionok nátrium-oxaláttal végbemenő oldatreakciójára esett és feladatom a csapadékmintázat létrehozása, mennyiségi és minőségi leírásán túl a kialakító erők azonosítása. A közegmozgás nagy szerepet játszik a mintázat kialakításában és a különböző mikroszerkezetű anyagok létrehozásában, ezért tanulmányoztam az egyszerű csapadékképződési reakciók közül az ipari jelentőséggel is bíró átmenetifém-oxalátokat áramlásvezérelt körülmények mellett.



## 4. Kísérleti rész

### 4.1. Diffúzióvezérelt rendszer

Modellreakcióként választottam a kutatócsoportunk által már vizsgált tetrathonátion autokatalitikus oxidációját kis kloritron felesleg alkalmazásával, mely egy frontreakció és az alábbi hipotetikus egyenlettel írható le



Az egyenlet a kémiai front közvetlen közelében érvényes kis kloritfelesleg esetén. A kezdeti sebességek módszerével meghatározott empirikus sebességi egyenlet (lásd a (4) egyenlet) alapján a reakcióban képződő hidrogénion autokatalizátorként viselkedik [24, 31]. Ezzel teljesül a frontinstabilitás kinetikai feltétele az autokatalizátorra nézve, mivel részrendje kettő, ami biztosítja az instabilitáshoz szükséges erős visszacsatolást

$$r = k[\text{ClO}_2^-][\text{S}_4\text{O}_6^{2-}][\text{H}^+]^2. \quad (4)$$

Az autokatalizátor részleges megkötését a reakcióközegként felhasznált zselatin karboxilát-csoportjai biztosítják egy gyors egyensúlyi folyamaton át



A karboxilátcsoportok mennyiségének változtatásával elérhető egy kritikus koncentráció, mely nem zavarja a fő reakciót és teljesül a frontinstabilitás azon feltétele is, hogy az autokatalizátor fluxusa kisebb legyen, mint a többi reaktánsé [25, 26]. Az alábbi csapadékképzési reakciót csatoltam a kloritron-tetrathonátion reakcióhoz a mintázatképződés vizsgálatához



A számba vett csapadékképződési reakciók közül azt választottam ki, mely kizárólag a szulfátionokkal reagálva képez csapadékot. Így esett a választás az ezüst-, illetve ólomionok helyett a báriumionra. A kiindulási reaktánsanyaghoz adagoltam  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -oldatot, melynek hatására a reakció során fehér színű  $\text{BaSO}_4$  csapadék vált le a termelődő szulfátionok jelenléte miatt. Mivel a csapadékképződés pillanatszerű, sav-bázis indikátor nélkül is nyomon követhető volt a front terjedése. A reaktánsoldatokhoz analitikai tisztaságú brómfenolkék indikátort, bárium-nitrátot (Reanal), kálium-tetrathonátot (Aldrich) és 80 tömegszázalékos tisztaságú nátrium-kloritot (Aldrich) használtam fel. A szilárd anyagokból az oldatokat pontos tömegbemeréssel készítettem el, valamint a reakcióközeget szilárd zselatinból (VWR) állítottam elő.

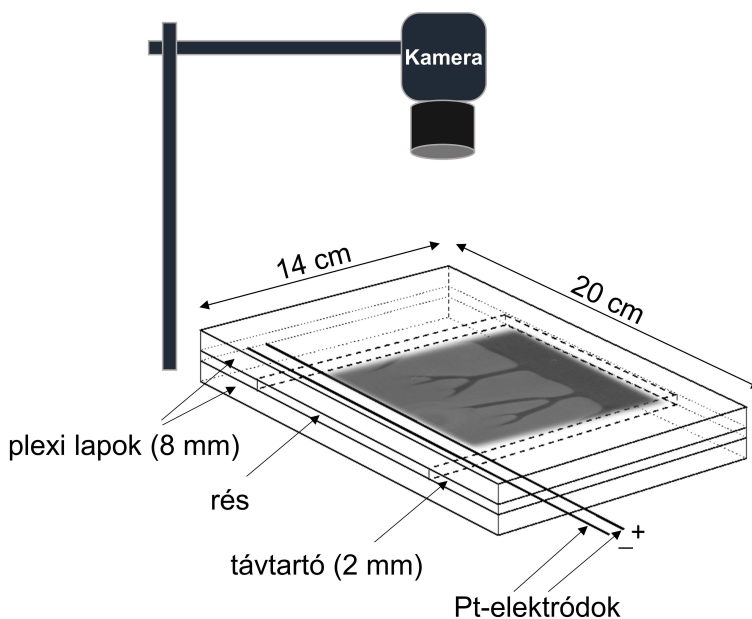
A reaktánsanyag összeállításához először a szilárd zselatint bemértem, majd a kiszámí-

tott mennyiségű desztillált víz hozzáadása után melegítéssel segítve feloldottam. A zselatin-oldatot szobahőmérsékletre visszahűtöttem, s ezt követően állandó kevertetés mellett adtam hozzá a reaktánsokat az 1. táblázat szerint.

1. táblázat. A reaktánskegység összetétele a diffúzióvezérelt autokatalitikus rendszerben.

$[K_2S_4O_6]$ / mM	5
$[NaClO_2]$ / mM	20
$[Ba(NO_3)_2]$ / mM	20
[Brómfenolkék] / mM	0,08
[Zselatin] / m/V%	2,5–3,7

A kísérleteket vízszintes elrendezésű Hele-Shaw edényben (lásd a 14. ábrát) hajtottam végre, ami két, egymással párhuzamos plexilapból és a köztük elhelyezett távtartóból állt, melyeket csavarokkal rögzítettem. A reaktánsoldat szivárgását a plexilapok és a távtartó közé



14. ábra. A kísérleti elrendezés és a Hele-Shaw reakcióedény sematikus rajza.

helyezett vékony vazelinréteggel előztem meg. A  $10 \times 10 \times 0,2 \text{ cm}^3$  térfogatú reakciótérbe automata pipettával töltöttem be a reaktánskegységet és minden egyes kísérlet előtt 20 percre az egész edényt hűtőszekrénybe ( $\sim 5^\circ \text{C}$ ) helyeztem. A kísérleteket egy fűthető-hűthető termosztát (Heto HMT 200) segítségével két különböző hőmérsékleten végeztem el, melyek

kiválasztásához vizuálisan meghatároztam azt a hőmérséklettartományt, amelyben a zselatin szerkezetváltozást szenved, így esett a választásom a 17 °C-ra. A 4 °C mellett pedig azért döntöttem, mert ennél a hőmérsékletnél a zselatin biztosan kemény gél állapotban van az adott szárazanyagtartalmak esetén mind a reaktáns-, mind a termékelegyet tekintve. A reakciótér termosztálásához átlátszó termosztálóköpenyt helyeztem az edény külső oldalára. Ezt követően a hűthető-fűthető termosztáttal megfelelő hőmérsékletű víz-etilén-glikol elegy keringtetésével biztosítottam a reakció lejárásának során az állandó hőmérsékletet. Az előtermosztálás 15 percig tartott, mely időtartam elégnek bizonyult a termikus egyensúly beállításához. A reakció elindítását 0,5–1 percig tartó elektrolízissel végeztem, hogy megfelelően sík alakú frontot generáljak. A Hele-Shaw edényhez rögzített platinadrótok közül anódként a belsőt, katódként pedig a rés felőli külsőt csatlakoztattam a tápegységhez (Power Supply 18135/18142). A minden esetben alkalmazott 5 V feszültségkülönbség hatására az anódon képződő hidroxóniumionok beindították a savra autokatalitikus folyamatot. A klorit-tetratationáció reakció révén kialakuló csapadék mintázatát és annak növekedését egy Unibrain 1394 Innovators digitális kamera segítségével követtem nyomon. Álló felvételeket is készítettem Canon Powershot A460 digitális fényképezőgéppel.

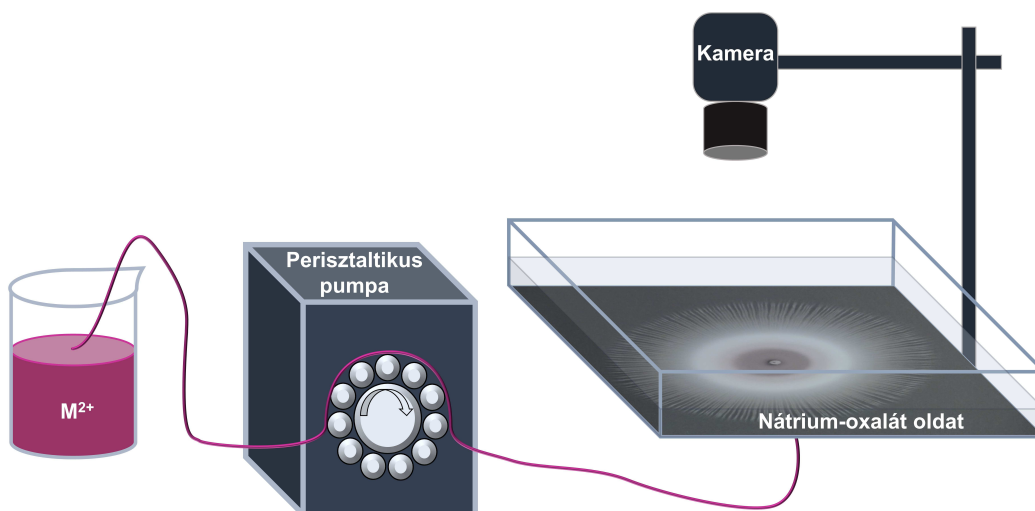
## 4.2. Áramlásvezérelt rendszer

Az áramlásvezérelt kísérleteket szobahőmérsékleten, egy négyzet alakú  $22 \times 22 \text{ cm}^2$  területű és 5 cm magas üvegedényben végeztem, melynek az alján szilikonragasztóval beragasztott furat volt. E furaton keresztül bevezettem az edénybe egy  $\sim 0,6 \text{ mm}$  átmérőjű vérvételi tűt, melyhez 0,25 mm belső átmérőjű Tygon csövet csatlakoztattam. A megfelelő belső átmérőjű cső kiválasztásához figyelembe kellett venni, hogy az áramlási sebesség legalább  $0,5 \text{ ml/h}$  legyen, de ugyanakkor a maximális áramlási sebességnek is még lamináris áramlást kell biztosítania. Mivel a közegmozgás szerkezetkialakító hatását kívántam tanulmányozni a csapadékmintázatra, minden kísérletnél ellenőriztem a reakcióedény vízszintes beállítását. A 15. ábra szerint egy perisztaltikus pumpa (ISMATEC Reglo) segítségével a csövön keresztül áramoltattam kobalt-nitrát-oldatot vagy réz-szulfát és kobalt-nitrát azonos koncentrációjú oldatainak 1:1, 1:2 vagy 2:1 arányú elegyét ( $1\text{--}6 \text{ cm}^3$ ) a  $250 \text{ cm}^3$  nátrium-oxalátot tartalmazó edénybe. A 2. táblázatban szereplő oldatokhoz a szilárd sókat pontos tömegbeméréssel mértem be analitikai tisztaságú reagensekből (Scharlau, Spektrum-3D, VWR).

Anton Paar digitális sűrűségmérő (DMA 500) segítségével határoztam meg az alkalmazott összetételű oldatok sűrűségét  $\text{g/cm}^3$  egységben,  $10^{-4} \text{ g/cm}^3$  pontossággal és  $25 \text{ °C}$  hő-

2. táblázat. A reaktánsoldatok összetétele az áramlásvezérelt rendszerben.

$c_{Co} / \text{M}$	$c_{Co}, c_{Cu} / \text{M}$	$c_{Ox} / \text{M}$
0,1–1,0	0,1–0,8	0,05–0,25



15. ábra. A kísérleti berendezés sematikus rajza.

mérsékletre vonatkozóan három mérés átlagából. A nátrium-oxalát-oldatok pH-ját salétromsav adagolásával  $\text{pH} = 6,25 \pm 0,03$  értékre állítottam be Orion 420 típusú pH-mérő segítségével. A két oldat találkozására képződő csapadék mintázatát és annak növekedését Canon MV901 és Unibrain (Fire-i 630c) digitális videokamerákkal követtem. Álló felvételeket is készítettem Unibrain 1394 Innovators digitális kamera, valamint Fujifilm Finepix (HS 30 EXR) digitális fényképezőgép segítségével.

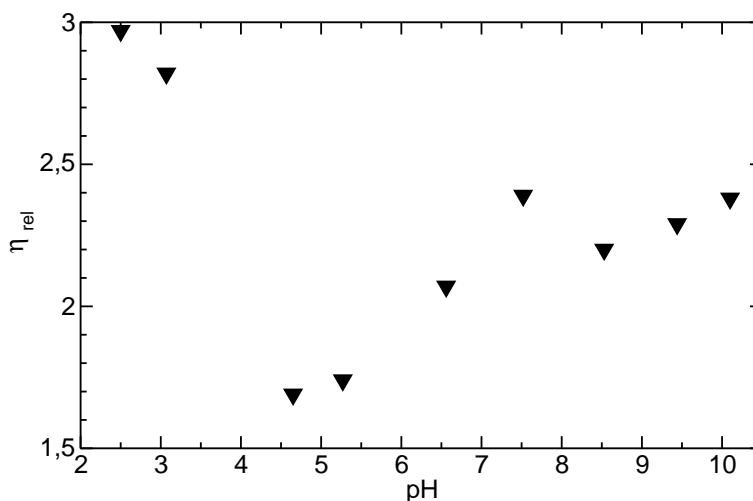
Referencia rendszerként szolgáló kísérletekben állandó kevertetés mellett  $25 \text{ cm}^3$  nátrium-oxalát-oldatot adtam ugyanennyi mennyiségű fémsóoldathoz. A reakció időtartama 20 perc, illetve 24 óra volt. A további minőségi analízisek végrehajtásához a jól kevert rendszerek esetén a szilárd csapadékot leszűrtem,  $200 \text{ cm}^3$  desztillált vízzel mostam több részletben és szobahőmérsékleten szárítottam. Az áramlásvezérelt rendszerben az áramlás leállítását követően a csapadék feletti oldatréteget eltávolítottam egy pipetta segítségével, majd  $500 \text{ cm}^3$  több részletben desztillált vizes mosást követően hagytam száradni szobahőmérsékleten.

## 5. Kiértékelési és vizsgálati módszerek

### 5.1. A zselatin karboxiláttartalmának meghatározása

Az előállítási folyamat szerint a zselatin két típusba sorolható. Az *A* típus jellemzően sertésbőr savas hidrolízisével, míg a *B* típus szarvasmarhabőr, illetve halcsont lúgos közegű kezelésével készül [131]. A két típus az izoelektromos pont (i.e.p.) meghatározásával különböztethető meg. A zselatinmolekula töltése és izoelektromos pontja függ a molekuláról lelógó karboxil-, amino- és guanidino-csoportok mennyiségétől. Az *A* típus 100 g-jában körülbelül 78–80 mM szabad karboxilcsoportot tartalmaz, így az i.e.p. pH = 7,0–9,0 között található, ezzel szemben a *B* típus 100–115 mM-t, és az i.e.p. pH = 4,7–5,2 tartományba esik [132].

Az általam használt VWR vegyszerforgalmazótól vásárolt zselatin termék leírásában nincs tájékoztatás sem a zselatin típusáról, sem fizikai jellemzőiről. A zselatintípus azonosításához viszkozitásméréssel határoztam meg az i.e.p. értékét (lásd a 16. ábrát). A mérési

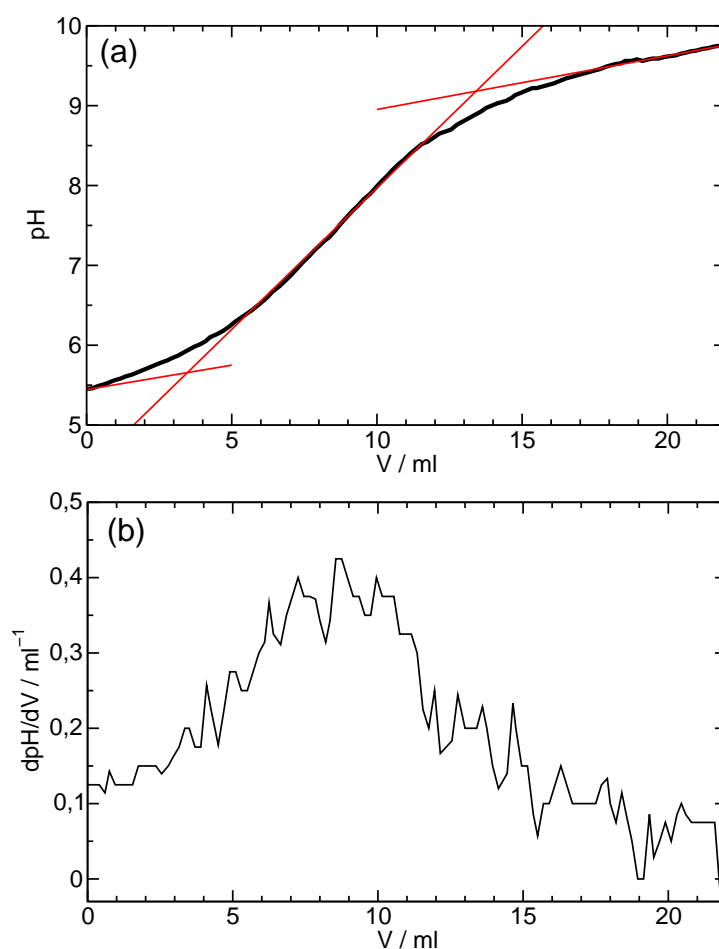


16. ábra. A zselatinoldat relatív viszkozitás értékei ( $\eta_{rel}$ ) a pH függvényében.

módszer azon alapul, hogy a pH változásával a hidrogél szerkezeti átalakulást szenved és módosul a viszkozitása, amely az Ostwald-féle viszkoziméterrel kimérhető [133]. Mivel a zselatin termoszenzitív is, a méréseket a laboratórium és az oldatok 24 órás előtermosztálása (25 °C) után kezdtem el. A készített 1,5 m/V% összetételű zselatinoldat 20–20 cm<sup>3</sup>-nyi térfogatát kimértem, és a pH-t 2–10 tartományban állítottam be 0,1 és 1,0 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú sósavoldat, illetve 1,0 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldat adagolásával. Majd Ostwald-féle viszkoziméter segítségével mértem az adott térfogaton való áthaladáshoz szükséges átfolyási időket. A relatív viszkozitás kiszámításához az adott hőmérsékleten az oldószer, tehát a kétszer desztillált víz átfolyási sebességét is megadtam. Így már egyszerűen számolható az alábbi képlet szerint  $\eta_{rel} = t_{zselatin} \cdot \rho_{zselatin} / t_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O}$  a sűrűségértékek ( $\rho_{H_2O} = 0,998 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{zselatin} = 1,002 \text{ g/cm}^3$ ) ismeretében a relatív viszkozitás, mely pH = 4,65 körüli értéknél mutatott minimumot, vagyis ezen izoelektromos pont alapján az

alkalmazott zselatin a *B* típusba sorolható.

A modellszámítások elvégzéséhez és a kísérleti eredmények megértéséhez meghatároztam egy adott szárazanyag-tartalmú zselatinban jelenlevő karboxilátcsoportok mennyiségét sav-bázis titrálással. Első lépésben  $0,005 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú NaOH-oldattal titráltam  $1 \text{ m/V\%}$  összetételű zselatin oldatát, melynek titrálási görbéje a 17. ábrán látható. A titrálást  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú sósavoldat adagolásával is elvégeztem. Ebben a tartományban a titrálási görbén nem tapasztaltam inflexiós pontot. A 17. ábrán illusztrált titrálási görbe felső, középső és alsó szakaszára illesztett egyenesek metszéspontjait átlagolva kaptam meg az inflexiós pontot. Az alsó szakaszra történő illesztésnél felhasználtam a savas titrálás során



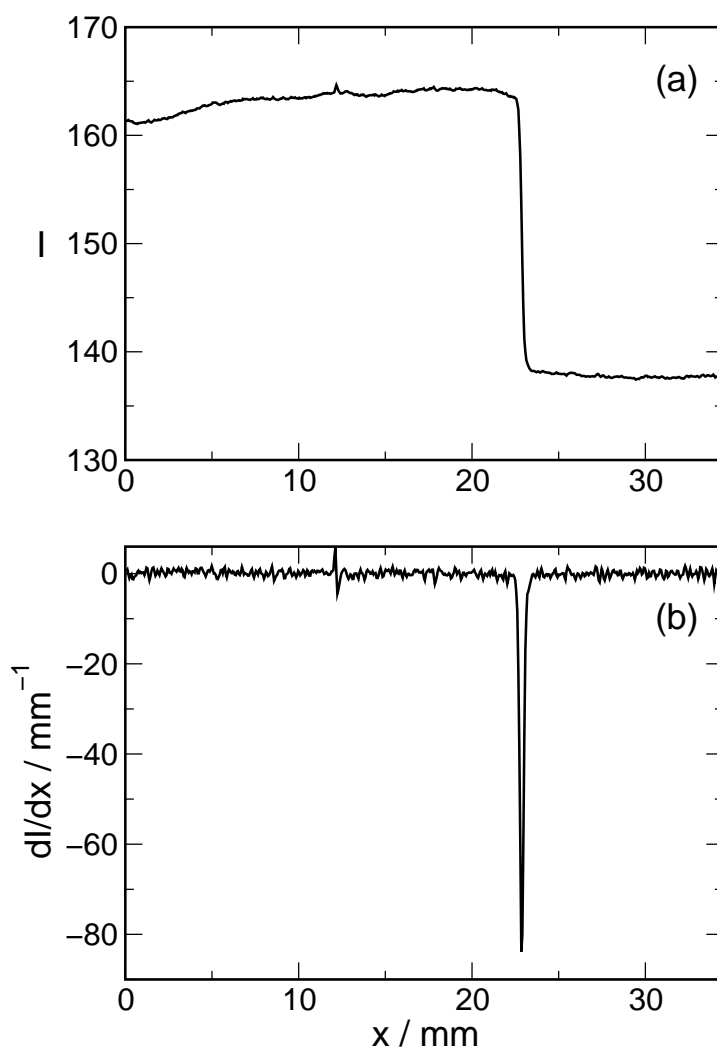
17. ábra. Az  $1 \text{ m/V\%}$  tartalmú zselatin titrálási görbéje a lúgos tartományban (a) és a hozzá-  
tartozó derivált görbe (b).

felvett görbe pontjait. A nátrium-hidroxid koncentrációjának és az inflexiós pont által kijelölt fogyás ismeretében kiszámoltam a karboxilátcsoportok mennyiségét. A meghatározás további részéhez az Aldrich által forgalmazott zselatin termékleírásából használtam fel azt az adatot, hogy *B* típus esetén  $100 \text{ g}$  zselatinban körülbelül mekkora a mennyisége a szabad karboxilátcsoportoknak [132]. Ezt követően megadtam a protonált-deprotonált karboxilcsoportok egymáshoz viszonyított arányát. A meghatározott karboxilátcsoport anyagmennyisé-

gének és a protonált-deprotonált forma arányának ismeretében már számítható volt a karboxilátcsoportok mennyisége, mely 2,5 m/V% koncentrációjú zselatin esetén 22,3 mM-nak adódott. Ezt a koncentrációt használtam fel az autokatalizátor megkötési mértékének megadására a modellszámítás esetén.

## 5.2. Frontsebesség meghatározása

Az általam készített képfelvételeken a fényintenzitásokhoz a kiértékelés során egy képfeldolgozó program szűrkeségi értékeket rendel, ahogyan a 18. (a) ábrán látható. A szűrkeségi skálán a legkisebb értéket, a nullát, a program a fekete színhez rendeli, a legnagyobbat, a 255-öt, pedig a fehérhez. Mivel az indikátor nélküli kísérleteket fekete háttérrel vettem fel, hogy a fehér bárium-szulfát csapadék jól látszódjon, a termékelegyhez csatolta a program a magasabb értéket, a reaktánskelegyhez pedig az alacsonyabbat. Azonban végeztem kísérlete-

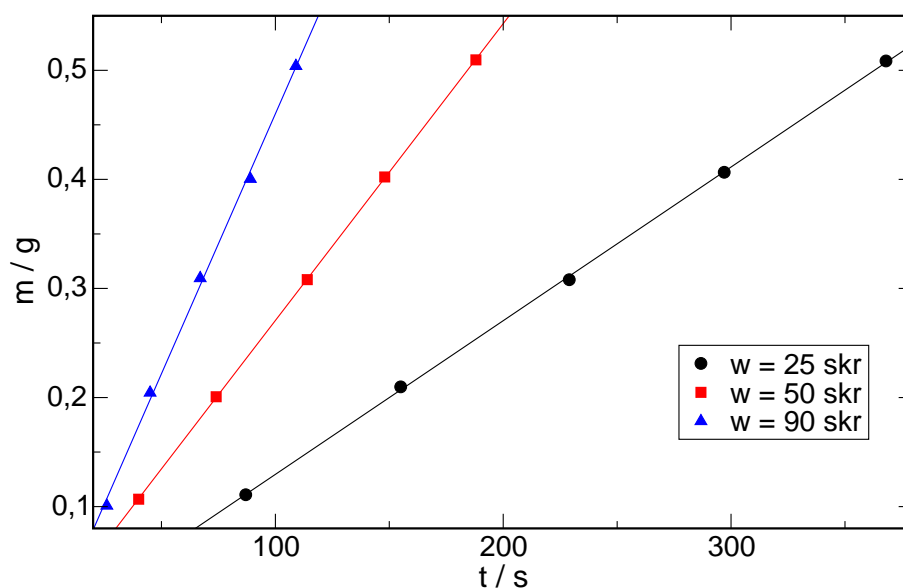


18. ábra. A front sebességének meghatározása a terjedés irányára merőleges átlagos frontprofil alapján. Az (a) az intenzitást, (b) pedig az intenzitás hely szerinti változását mutatja a hely függvényében.

ket csak brómfenolkék indikátor hozzáadásával is, ebben az esetben az ibolya színű reak-tánsoldathoz rendelte a program a kisebb szürkességi értéket, a sárga termékoldathoz pedig a nagyobbat. A front számítógépen való követéséhez és kielemezéséhez a front haladási irá-nyában az adott pontokhoz tartozó szürkességi értékek hely szerinti deriváltjának megfelelő szélsőértéke meghatározza az adott pillanathoz tartozó front helyzetét (lásd a 18. (b) áb-rát). A képpontban kapott frontprofilokat a kalibrációs felvételek segítségével meg tudtam adni valós hosszúságegységben (cm-ben) is. A front helyzetének időbeli változására egye-nest illesztettem. A meredekségből és a képfelvételek között eltelt időből megadtam a front haladásának sebességét.

### 5.3. A perisztaltikus pumpa kalibrálása

A perisztaltikus pumpán keresztül ismert hőmérsékletű ioncserélt vizet áramoltattam át. Az áramlás sebességét 25 és 90 skálarész között változtattam, majd az analitikai mérlegen mért, kiválasztott tömegegységek átáramlásához szükséges időt rögzítettem. Ábrázoltam az át-áramlott víz tömegét az idő függvényében, és egyenest illesztettem a mérési pontokra a 19. ábrán látható módon. A kapott egyenes meredeksége adta meg a pumpa adott skálarészéhez és az alkalmazott kísérleti elrendezéshez tartozó tömegáramlási sebességet. Ezt elosztottam az adott hőmérsékletű víz sűrűségével és megkaptam a térfogatáramlási sebességet.



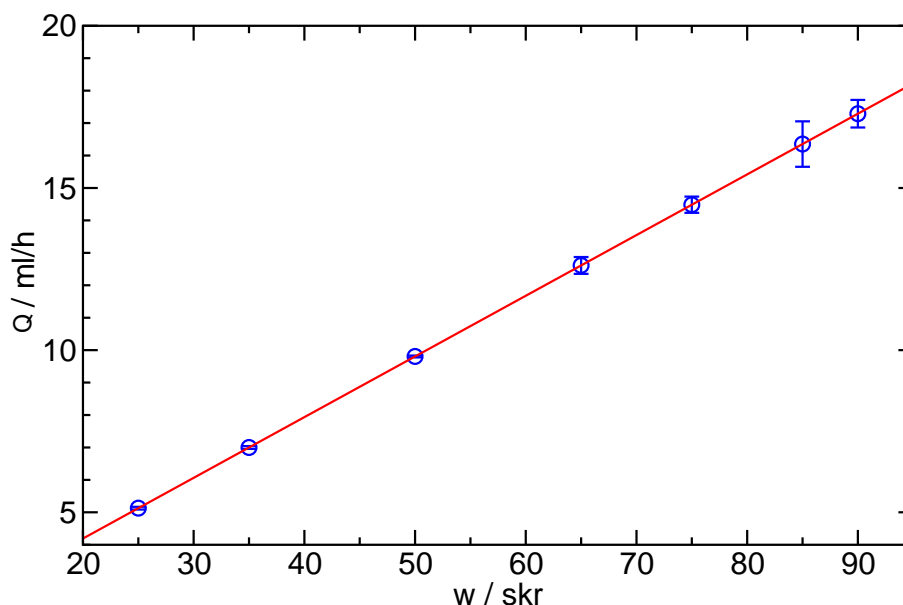
19. ábra. Az átáramló víz tömegének időbeli változása különböző pumpasebességeknél.

A térfogatáramlási sebességet a pumpa skálarészben adott áramlási sebességének függ-vényében ábrázoltam. A 20. ábrán lévő pontokra illesztett egyenes

$$Q = (0,450 \pm 0,080) + (0,187 \pm 0,001) (w/\text{skr}) \quad (7)$$



egyenletéből kiszámítható, hogy adott térfogatáramlási sebességhez mekkora skálarészre kell állítani a perisztaltikus pumpát.



20. ábra. A térfogatáramlási sebesség a pumpa skálarészben adott áramlási sebességének függvényében.

#### 5.4. A kezdeti fém-oxalát komplex összetételének meghatározása folytonos variáció módszerrel

A színes oldatreakciók esetében a kialakuló komplexek sztöchiometriai aránya abszorbancia-méréssel vizsgálható. A módszer alapja, hogy a fémion és a ligandum összkoncentrációját, valamint térfogatát állandó értéken tartjuk, miközben arányukat mérésről mérésre változtatjuk. A vizsgálni kívánt komplex abszorbancia maximumához tartozó hullámhosszértéken végezve a méréseket a maximális fényelnyelésértéket akkor kapjuk, ha a komponensek pontos sztöchiometriai arányban reagálnak, valamint az egyedi kiindulási vegyületek színtelenek, vagy a képződő komplex erősebb színű. A réz(II)-oxalát és a kobalt(II)-oxalát rendszerben a csapadékképződés nem pillanatszerű. A reaktánsok 1:1 arányban történő összekeverését követően a színes fémsóoldattól eltérő szín azonosítható, mely mindkét fémion esetében ismert oxalátokomplexekhez rendelhető. A fémion/oxalátion arányától függően monooxalát és/vagy dioxalát komplexképződésre van lehetőség. A réz(II)-oxalát csapadék szobahőmérsékleten oxalátion-felesleg esetén feloldódik és sötétkék színű  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  komplex képződik [93, 134, 135]. A dioxalát komplexek vizsgálatához megállapítottam a maximális fényelnyeléshez tartozó hullámhosszat, melyhez 1/100 réz- vagy kobaltion/oxalátion aránynál vettem fel a fényelnyelési spektrumot. A réz-dioxalát komplexének fényelnyelése 710 nm-nél mutat maximumot, a kobalt-dioxalát komplex esetében a maximum 525 nm-nél

található. A méréseket e két hullámhosszon végeztem és olyan oldatsorozatot készítettem, amelynél a reaktánsok összkoncentrációja ( $c = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ ) és térfogata ( $V = 10 \text{ cm}^3$ ) állandó. A mérés során a komponensek mólarányát változtattam és az oldatok fényelnyelését mértem. Egyensúlyra vezető reakciók esetében, ha ábrázoljuk az adott hullámhosszon mért abszorbanciaértékeket korrigálva a színes fémion elnyelésével az oxalácion móltörtjének függvényében, akkor a görbe egyenes szakaszaihoz az  $x = 0$ -ba és  $x = 1$ -be húzott érintő egyenesek metszéspontjából megbecsülhetjük a sztöchiometriai arányt. Ezen mérésekkel a csapadékképződés előtti oldatreakció során kialakuló komplex összetételét kívántuk közelítőleg meghatározni, mely folyamat szerepet játszik a csapadékmintázat kialakulásában.

## 5.5. Oldhatósági szorzat meghatározása elektromos vezetés mérése alapján

A mérés elve, hogy a vízben rosszul oldódó csapadék telített vizes oldatának vezetését mérjük adott időközönként, valamint a moláris fajlagos vezetés kiszámításával megadjuk az oldhatóságot. A moláris fajlagos vezetés végtelen híg oldatokban az ionmozgékonságból számíthatjuk ki, melyhez irodalmi adatokat [136], illetve a dioxalácionra  $((\text{C}_2\text{O}_4)_2^{4-})$  becsült értéket használtunk. A becslést a komponensek koncentrációjának ismeretében végeztük és számoltuk a fajlagos vezetés értékét úgy, hogy szisztematikusan változtattuk az oldhatósági szorzat értékét, a  $K_s$  paramétert, míg a legjobb egyezést nem kaptuk a mért fajlagos vezetés értékkel. A felhasznált moláris fajlagos vezetés értékeket a 3. táblázat tartalmazza, a dioxalácionra vonatkozó becsült értéket \*-gal jelöltem. A dioxalácion esetében a számítást elvégeztük  $\lambda = 0,01 \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$  és  $\lambda = 0,02 \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$  esetében. A mért fajlagos vezetés értékhez képest a legkisebb eltérést a  $\lambda = 0,01 \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$  értékkel történő számolással kaptuk. A csapadék oldódását a vezetés–idő grafikon mutatja meg, melynek közel vízszintes szakaszára illesztett egyenes  $t = 0 \text{ s}$  időpontra extrapolált értéke adja meg a telítési vezetés értékét. A használt Pt elektród geometriai alakjából eredő cellaállandó és a kapott vezetés segítségével a fajlagos vezetés adhatjuk meg, továbbá a telítési koncentrációt, mely alapján az oldhatósági szorzat számítható. A meghatározott oldhatósági szorzatot az egyensúlyi koncentrációeloszlás számításához használtam fel.

3. táblázat. A moláris fajlagos vezetések 296 K hőmérsékleten [136].

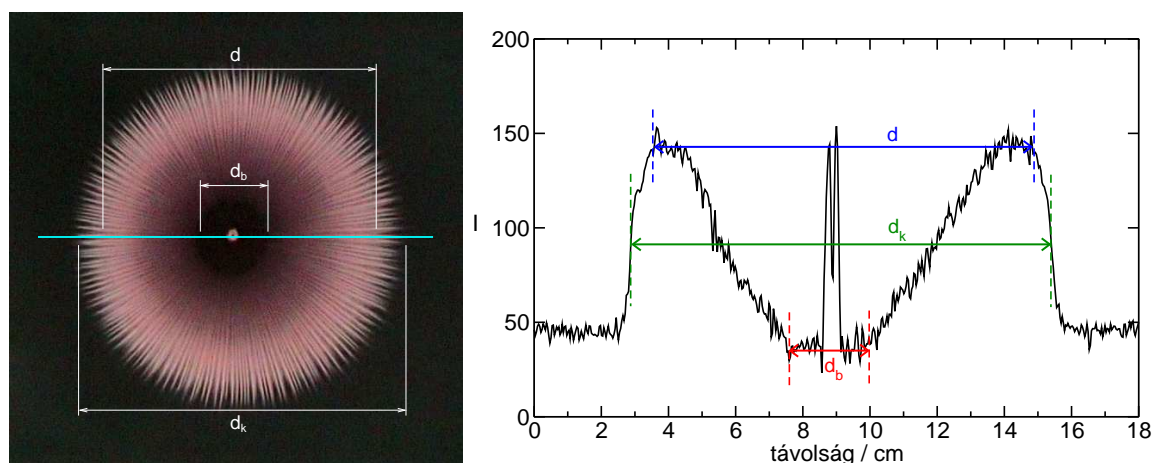
ion	$\lambda / \text{m}^2 \text{ S mol}^{-1}$
$\text{Co}^{2+}$	0,01100
$\text{Cu}^{2+}$	0,01072
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,01482
$(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{4-}$	0,01*

## 5.6. Mennyiségi jellemzők meghatározása áramlásvezérelt rendszerben

A videofelvételekből képsorozatot készítettem a csoportban rendelkezésre álló kino [137] program segítségével. A képekről manuálisan olvastam le a kívánt hosszúságokat (csapadékteljes belső kör, csapadék teljes átmérője, csapadékgyűrűk külső átmérője) képpont-egységekben egy kiválasztott időponthoz tartozó felvételnél, amikor a mintázat már teljesen kifejlődött. Ezen mennyiségi jellemzőket a 21. baloldali ábrán húzott kék színű vonal mentén generált szürkességi skála profil alapján egyértelműen azonosíthatjuk (lásd a 21. jobboldali ábrát.)

A belső csapadékteljes kör a háttérhez tartozó szürkességi értékkel jellemezhető, a maximum érték jelöli ki a csapadékgyűrű külső átmérőjét, az inflexiós ponthoz pedig a csapadék tükre hegye párosítható, mely a csapadékmintázat átmérőjét adja. Minden mennyiséget legalább négy mérés átlagából határoztam meg, melyből a kísérletek mellé felvett kalibrációs képek segítségével a kívánt mennyiségeket hosszúságegységekben is meg tudtam adni.

A csapadékmintázat szálainak mennyiségi jellemzéséhez egy házi készítésű programmal (xcut) a már állandó méretű csapadék adott időpillanatban készült felvételén (lásd a 22. ábrát) egy kör alakú szürkességi skála profilt készítettem. A szürkességi intenzitásokat az ívmérték függvényében ábrázolva kaptam meg a 22. jobboldali ábrát. A csapadékszálak világos színűek, ezért a szürkességi intenzitások helyi maximumai a szálak helyét jelölik, melyeket egy-egy körtől manuálisan számoltam. A négy körtől kapott szálak számát átlagoltam és a szórást is megadtam. Az adott időpillanatban meghatározott sugár ( $r$ ) és az egy körtől mért szálak száma

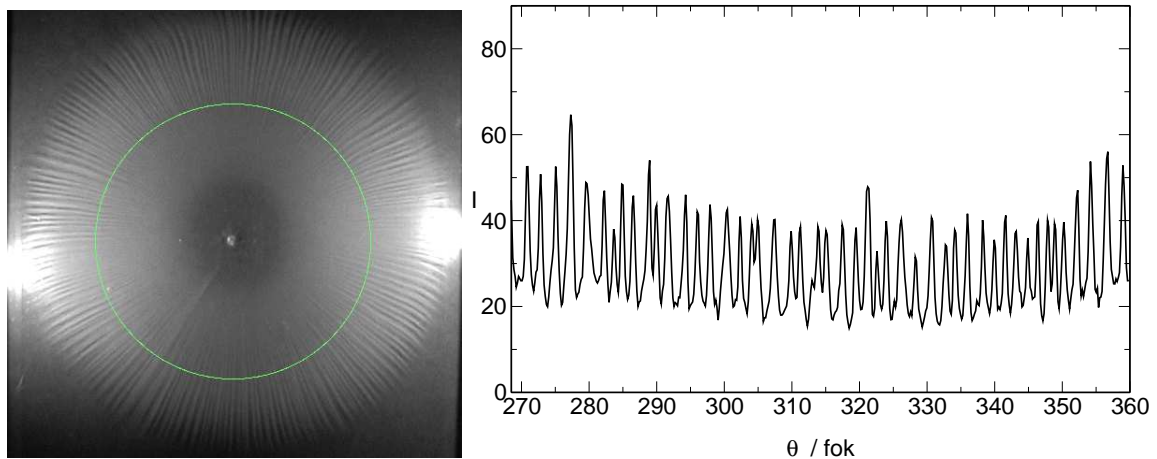


21. ábra. A csapadékmintázat meghatározni kívánt mennyiségi jellemzői a baloldali ábrán, ahol  $d_k$  a csapadék zóna átmérője,  $d$  a csapadékgyűrű külső átmérője és  $d_b$  a belső csapadékteljes kör átmérője. A kék vonal menti szürkességi skála profilt mutatja a jobboldali ábra.

( $N$ ) alapján a következő képlettel megadható a szálak közti távolság ( $l$ ):

$$l = \frac{r \cdot \pi}{2 \cdot N} . \quad (8)$$

Az  $l$  értékét minden esetben a szálak eredésénél adtam meg, tehát a csapadégmentes kör átmérőjének segítségével számoltam. Kisebb sűrűségű folyadékközegekbe egy sűrűbb folyadék



22. ábra. Egy mintázat fényképe adott időpillanatban (baloldal). A kép közepén levő világos pont jelzi a kobaltsó adagolásának helyét. A folytonos vonallal jelölt körhöz tartozó szürkeségi skála profil látható a jobboldali ábrán.

beáramlása során nyomáskiegyenlítődési folyamat indul el a gravitáció hatására. Ennek következtében egy véges térfogatban terül el a beáramoltatott folyadék, mely nem egyensúlyi állapot. A kiegyenlítődés erős folyadékáramlással párosul, a jelenséget gravitációs áramnak nevezzük [138]. A csapadékképződés követi az áramló folyadékot az edény alján, így felületéből az alábbi képlet alapján számítható a gravitációs áram átlagos magassága:

$$\bar{h} = \frac{V}{A} = \frac{Q \cdot t}{r^2 \cdot \pi} \quad (9)$$

ahol ( $V$ ) a beáramló térfogat, mely a betáplálási sebesség ( $Q$ ) és az eltelt idő ( $t$ ) szorzata. A csapadékkorong területét ( $A$ ) pedig a csapadékkör sugarának segítségével számíthatjuk.

## 5.7. Alkalmazott analitikai módszerek

A pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) egy olyan elektronoptikai eszköz, mely a vákuumban lévő szilárd minta felszínét pontosan irányított elektronnyalábbal végigpásztázza, és a vizsgálandó tárgy atomjainak az elektronsugárral létrejövő kölcsönhatásából származó jeleket, mint például visszaszórt, szekunder elektronokat, vagy karakterisztikus röntgensugárzást érzékeli detektorok segítségével. A különböző detektorok a minták felszínét leíró térbeli jeleket alakítják át időbeli jelekké, amelyeket a pásztázással szinkronizálva jelenítenek meg egy

képernyőn. Mivel az anyag adott felületére jellemző az a jel, melyet detektálunk, lehetővé válik a minta jellemzőinek megjelenítése, valamint az adott anyag tulajdonságainak térbeli vizsgálata [139].

SEM-mel tehát meghatározhatjuk az anyagok morfológiai sajátosságait, azaz a mikroszerkezetét is, mert az eljárás nagy felbontású, nagyítású és mélységélességű képet képes létrehozni. Ha a szekunder-elektron üzemmódban használjuk, akkor az átlagos felbontóképesség 5 nm. Visszaszórt elektron üzemmódban pedig a mintát néhány száz nanométeres mélységben is tanulmányozhatjuk [140]. A mintavétel során  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  méretű üveg tárgylemezeket tettem az edény aljára. A kívánt mintázat lemezre történő leválása után az oldatot eltávolítottam és desztillált vízzel mostam a szilárd leülepedett csapadékot. A tárgylemezt szobahőmérsékleten egy éjszakán át hagytam száradni, majd a mintatartó korongra erősítettük. További mintaelőkészítési módszerként lenyomatot készítettünk a mosott és kiszáritott csapadékról egy vezető, mindkét oldalán öntapadós szénszalag segítségével. A jól kevert rendszerben előállított csapadékot mosás és száradás után az öntapadós szénszalagra szórtuk fel és rögzítettük a mintatartó korongra. A mintákat vékony vezető aranyréteggel vontuk be.

Az elektronsugaras mikroanalízis a vizsgálandó mintában elektronsugárzás által gerjesztett röntgensugárzás mérésén alapszik [139]. A mintából kilépő röntgensugár energiája jellemző az adott kémiai elemre, és intenzitása arányos a kibocsátó elem koncentrációjával. A szükséges elektronsugár-nyaláb létrehozása egy pásztázó elektronmikroszkóp elektronoptikai oszlopában történik, és az elemek karakterisztikus jelének mérését energiadisperzív röntgenspektrométerrel (EDS) hajtják végre. A méréseket a pásztázó elektronmikroszkóphoz csatolt RÖNTEC X-FLASH energiadisperzív detektor segítségével végeztük. Az energiadisperzív röntgenspektrométer alapja egy félvezető detektor alkalmazása. Az elektronok a vegyértéksávban helyezkednek el az EDS detektorát alkotó szilíciumban, és az ezt érő röntgensugár fotoelektronokat vált ki a szilíciumból. Ezek több ütközés után leadják az energiájukat úgy, hogy a vegyértéksávban tartózkodó elektronokat a vezetési sávba emelik, lyukat hagyva maguk mögött. Egy röntgenfoton számos elektron-lyuk párt generál. A röntgensugárzás detektálásának folyamata ezért a töltéshordozók számának meghatározására vezethető vissza. A töltéshordozók időbeli integrálja arányos a detektorba érkező röntgenfoton energiájával. A különböző energiatartományokba jutó beütésszámokat meghatározva jutunk a röntgenspektrumhoz, amelynek a beépített programmal történő kiértékelésével kvalitatív és kvantitatív elemösszetétel adható meg. Az EDS kedvező tulajdonságai közé tartozik, hogy egyidejűleg képes detektálni valamennyi elemet.

A termogravimetria az egyik legegyszerűbb és legalapvetőbb termoanalitikai módszer [141]. Általa követhetjük a vegyületeknek a hőmérsékletemelés hatására végbemenő tömegváltozását. A termogravimetria eszköze a termomérleg, amelynek egyszerű formáját a programozottan fűthető elektromos kemence és az analitikai mérleg alkotja. A kemencébe nyúlik be az analitikai mérleg egyik karja, melynek serpenyőjén helyezkedik el a mintatartó tégely a szilárd mintával. A kemence hőmérsékletét termoelemmel méri, a kemence atmoszféráját

vákuumpumpa, vagy gázbevezető biztosítja. Utóbbihoz tartozik a gázpalack és gáztisztító berendezés. A kemence fűtése során analitikai mérleggel követik a csapadék tömegváltozását. A felfűtés menetét számítógép vezérli, de ugyancsak a számítógép feladata a mérési adatok rögzítése és feldolgozása. A szilárd anyag tömegét a hozzá tartozó hőmérséklet függvényében ábrázolva a minta termogravimetriás (TG) görbét kapjuk. A görbe alapján megállapítható, hogy a vizsgált anyag milyen hőmérséklettartományban tömegálló, illetve milyen hőmérsékleten következnek be tömegváltozással járó kémiai folyamatok. Továbbá kiszámítható a kiindulási anyag összetételének ismeretében, az esetek többségében a bomlástermékek összetétele. Az előállított szilárd csapadék összetételét a termogravimetriás analízisek alapján tudtuk megadni. A méréseket a Mettler-Toledo TGA/SDTA 851e Instrument műszerrel végeztük 25–1000 °C hőmérséklettartományban, 5 °C/min felfűtési sebességgel, levegő atmoszférában és kb. 10 mg minta bemérésével.

A röntgenfluoreszcencia analízis a röntgensugarak abszorpcióján és az ezt kísérő másodlagos folyamatokon alapuló analitikai eljárás, mellyel az adott minta elemi összetétele meghatározható a nátriumnál nagyobb tömegszámú elemek esetében [141]. Alapja, hogy a belső héjon lévő elektronok eltávolításához szükséges energiát az ionizáló sugárzás biztosítja, és a keletkezett ion röntgensugár emisszióval relaxálódik, melynek energiája az adott elemre jellemző. A spektrumban határozott fluoreszcenciavonalak jelennek meg megfelelő hullámhosszon, melyek könnyen azonosíthatóak irodalmi adatok segítségével. A méréseket Horiba Jobin Yvon XGT-5000 típusú mikrofluoreszcens spektrofotométerrel végeztük a kiszáritott csapadékkorong sugara mentén. A vegyületek kristályformáinak anyagi minőségére jellemző információt szolgáltat a röntgendiffraktometria [141]. Azon alapszik, hogy egy kristályos anyagon átvezetett röntgensugárzás hatására interferencia és elhajlás hozható létre egy kitüntetett irányban, amennyiben a kristály rácsállandói az alkalmazott hullámhossz nagyságrendjébe esnek. A porminta különböző kristályos formáit tudjuk azonosítani a kapott diffraktogram alapján az adatbázisokban fellelhető adatok összevetésével. A méréseket a Rigaku Miniflex II műszerrel végeztük CuK $\alpha$  katóddal és 2 $\theta$  pásztázással, 10–60° tartományban 1°/perc lépésközzel, illetve a Rigaku Ultima IV készülékkel a réz(II)-kobalt(II)-oxalát rendszerben 13–55° között 1–2°/perc felbontással.

## 6. Modellszámítások

Matematikailag a kémiai front reakció-diffúzió egyenletekkel írható le, ha hőáramtól, közegmozgástól és külső erőteremtől mentes közeget tekintünk. A front térben és időben történő terjedése a komponensekre felírt másodrendű parciális differenciálegyenletekből álló egyenletrendszer megoldásával egyértelműen megadható. A csapadékképzéssel csatolt klorition-tetrationátion reakció esetén a kinetikailag fontos komponensekre reakció-diffúzió egyenletek a következők:

$$\frac{\partial[\text{ClO}_2^-]}{\partial t} = D_{\text{ClO}_2^-} \nabla^2[\text{ClO}_2^-] - 7r, \quad (10)$$

$$\frac{\partial[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{\partial t} = D_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} \nabla^2[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] - 2r, \quad (11)$$

$$\frac{\partial[\text{H}^+]_t}{\partial t} = D_{\text{H}^+} \nabla^2[\text{H}^+] + 12r, \quad (12)$$

$$\frac{\partial[\text{SO}_4^{2-}]}{\partial t} = 4r, \quad (13)$$

ahol  $D_i$  a megfelelő ionok diffúzióállandói és  $[\text{H}^+]_t = [\text{H}^+] + [-\text{COOH}]$  a képződött hidrogénion teljes koncentrációját jelenti, ha felírjuk a rendszerre a hidrogénion–karboxilátion anyagszámegyenletét. Továbbá figyelembe vettük, hogy a képződött szulfátion azonnal leválik bárium-szulfát csapadék formájában, mely a mátrixban nem mozog. A hidratált kisméretű ionok diffúzióállandói nagyságrendileg megegyeznek, azaz vehetjük, hogy  $D \equiv D_{\text{ClO}_2^-} = D_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}}$ , így a klorition mennyisége a  $[\text{ClO}_2^-] = (2[\text{ClO}_2^-]_0 - 7[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_0 + 7[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]) / 2$  összefüggés alapján a tetrationátion koncentrációjából, valamint a  $[\text{ClO}_2^-]_0$  és  $[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_0$  kezdeti mennyiségekből számítható. A megkötött hidrogénion koncentrációja a

$$[-\text{COOH}] = \frac{c_M[\text{H}^+]}{K_d + [\text{H}^+]} \quad (14)$$

képlettel adható meg, ahol  $c_M = [-\text{COOH}] + [-\text{COO}^-]$  a karboxil- és karboxilátcsoporthoz tartozó mennyisége a zselatinban, míg  $K_d$  a disszociációs állandó, melyet az ecetsav disszociációs állandójával közelítettünk. A hidrogénion részleges megkötését befolyásoló egyensúly figyelembevételével felírható a teljes hidrogénion koncentrációra:

$$[\text{H}^+]_t = [\text{H}^+] \left( 1 + \frac{c_M}{K_d + [\text{H}^+]} \right). \quad (15)$$

Ezt felhasználva a (12) egyenlet bal oldalára a következő összefüggést kapjuk:

$$\frac{\partial[\text{H}^+]_t}{\partial t} = \frac{\partial[\text{H}^+]}{\partial t} \left( 1 + \frac{c_M K_d}{(K_d + [\text{H}^+])^2} \right). \quad (16)$$

Célszerű dimenziómentesíteni a kapott egyenletrendszert a paraméterek számának csök-

kentése, és így az egyszerűbb számolás érdekében. Új változókat vezetünk be a tetratónation kezdeti koncentrációjára vonatkoztatott  $\alpha = [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]/[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_0$  és  $\beta = [\text{H}^+]/[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_0$ , valamint a  $\gamma = [\text{SO}_4^{2-}]/[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_0$  relatív koncentrációt. Egy koordinátatranszformációt elvégezve a következő dimenziómentes egyenletrendszerhez jutunk:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = \tilde{\nabla}^2 \alpha - \alpha \beta^2 (\kappa + 7\alpha), \quad (17)$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial \tau} = \frac{\delta \tilde{\nabla}^2 \beta}{\sigma} + \frac{6\alpha \beta^2 (\kappa + 7\alpha)}{\sigma}, \quad (18)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = 4\alpha \beta^2 (\kappa + 7\alpha), \quad (19)$$

ahol  $\delta = D_{\text{H}^+}/D$ ,  $\kappa = 2[\text{ClO}_2^-]_0/[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_0 - 7$  a relatív kloritfelesleg,  $\tau = k[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_0^3 t$  és  $\tilde{\nabla}^2 = \partial^2/\partial \xi^2 + \partial^2/\partial \eta^2 (+\partial^2/\partial \zeta^2) = D/(k[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_0^3) \nabla^2$  a dimenziómentes idő- és térkoordináta. A megkötés mértékét a  $\sigma = 1 + (K\mu)/(K + \beta)^2$  határozza meg, amelyben  $K = K_d/[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_0$  és  $\mu = c_M/[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_0$ .

A numerikus megoldáshoz a térbeli változókat diszkretizáljuk, azaz a teret meghatározott egységekre bontjuk fel. A kétdimenziós teret, melyben a számolást végeztük  $\xi$  irányban (a front haladási irányában) 201, az  $\eta$  irányban pedig 401 pontra osztottuk fel. Véletlenszerű perturbációt alkalmaztunk egy-egy rácspont a front haladási irányába történő eltolásával a kísérleti zaj reprezentálásához. A  $\tau = 0$  időpontban a tér jobb oldalát a reaktánskegységnek megfelelően ( $\alpha = 1, 0, \beta = 0, 0, \gamma = 0, 0$ ), a bal oldalát pedig a termékegységnek megfelelően ( $\alpha = 0, 0, \beta = 6, 0 - \mu, \gamma = 4, 0$ ) koncentrációeloszlással töltöttük fel. Ilyen értelemben a front balról jobbra halad a modell alapján.

A parciális differenciálegyenleteket explicit Euler módszerrel oldottuk meg, mely során a Laplace-operátort 9 pontból álló képlettel közelítettük:

$$\nabla^2 c \approx L_{i,j}(c) = \frac{1}{6h^2} \sum_{m=-1, n=-1}^{m=1, n=1} A_{m,n} c_{i+m, j+n}, \quad (20)$$

ahol az egyes együtthatók

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 4 & 1 \\ 4 & -20 & 4 \\ 1 & 4 & 1 \end{pmatrix}.$$

Így egy elsőrendű közönséges differenciálegyenlet-rendszert kapunk, ahol  $k$  az időbeli lépésköz,  $i$  és  $j$  a térkoordináták és  $\alpha_{i,j}^{k+1}$  az  $\alpha_{i,j}^k$  ismeretében számolt relatív tetratónation



koncentráció az  $i, j$  helyen  $k + 1$ -dik lépéshez tartozó időpontban:

$$\alpha_{i,j}^{k+1} = \alpha_{i,j}^k + \Delta\tau \left( D_{AL_{i,j}}(\alpha^k) - r_{i,j}^k \right), \quad (21)$$

$$\beta_{i,j}^{k+1} = \beta_{i,j}^k + \frac{\Delta\tau \left( D_{BL_{i,j}}(\beta^k) + 6r_{i,j}^k \right)}{1 + \mu K / (K + \beta_{i,j}^k)^2}, \quad (22)$$

$$\gamma_{i,j}^{k+1} = \gamma_{i,j}^k + \Delta\tau 4r_{i,j}^k, \quad (23)$$

ahol a kinetikai tag az

$$r_{i,j}^k = \left( \kappa + 7\alpha_{i,j}^k \right) \alpha_{i,j}^k (\beta_{i,j}^k)^2 \quad (24)$$

egyenlet szerint számítható.

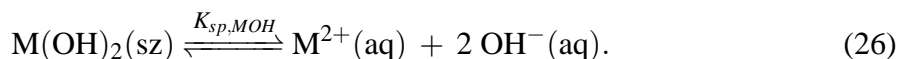
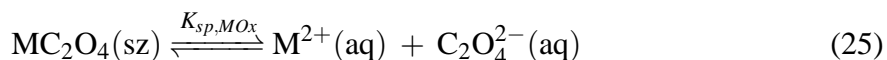
Mivel zárt edényben hajtottam végre a kísérleteket, peremfeltételként a szélső pontokban mindhárom komponens anyagtranszportjára nézve nulla-fluxust állítottunk be. A nagyszámú iterációs lépés miatt  $\xi$  irányban meghatározott időközönként visszaléptettük a megoldásfelületet, hogy a front ne hagyja el az általunk kijelölt térrészt. A használt paramétereket a 4. táblázatban foglaltam össze, ahol  $h$  a térbeli felbontás.

4. táblázat. A számítások során alkalmazott paraméterek.

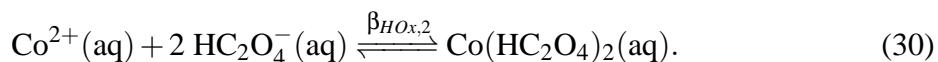
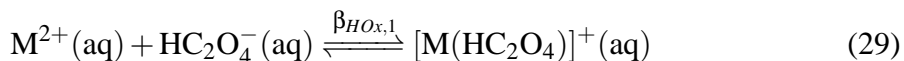
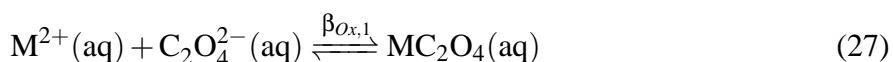
$\delta$	$h$	$\Delta\tau$	$K_d / \text{M}$	$c_M / \text{mM}$
0,3–2	0,4	0,001	$2 \cdot 10^{-5}$	22–28

## 7. Koncentrációeloszlás számítása

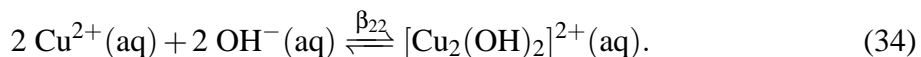
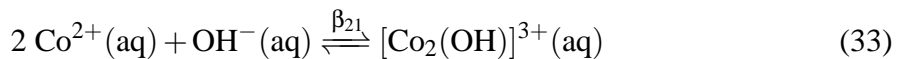
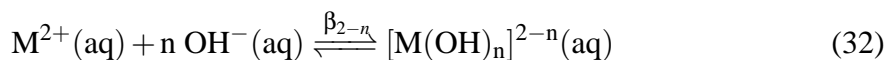
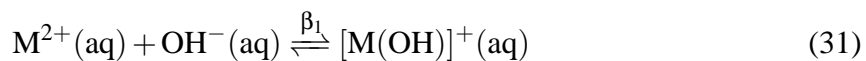
A réz(II)- és kobalt(II)-oxalát rendszerekben a csapadékképződés nem pillanatszerű, egy színváltozással járó komplexképződési folyamat előzi meg. A számításokat annak érdekében végeztem, hogy mely komplexek vannak jelen a rendszerben a csapadék leválását megelőzően, illetve milyen pH-n jelenik meg az oxalátcsapadékok mellett a hidroxidcsapadék. Az előkísérletek alapján szükséges volt a nátrium-oxalát-oldat kezdeti pH-jának beállítása és a számítások alátámasztották, hogy az alkalmazott pH-n csak az oxalátcsapadék válik le. A Wolfram Mathematica program segítségével határoztam meg a vizsgált kobalt(II)-oxalát rendszerben lévő komponensek arányát a pH függvényében egyensúlyi számolásokat végezve. A kezdeti teljes koncentráció  $c_{Co} = 1,0 \text{ mol/dm}^3$  és  $c_{Ox} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ . A koncentráció-eloszlást pH 0–14 tartományban számoltuk  $10^{-4}$  lépésközt alkalmazva. A réz- és kobaltionokat is tartalmazó rendszerben olyan számításokat végeztem, ahol a fémion összkoncentrációt  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  vagy  $0,4 \text{ mol/dm}^3$ , az oxalátion kezdeti koncentrációt pedig  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  értékre állítottam és  $10^{-4}$  lépésközt állapítottam be. Ezen számolásoknál nem a pH-t változtattam, hanem azt a körülményt közelítettem, amikor a két reaktánsoldat találkozik és egy koncentrációgradiens lép fel. A számolások célja az volt, hogy a referencia rendszerhez képest milyen összetételnél válik le a réz(II)- és kobalt(II)-oxalát együttesen. A számítások során a következő csapadékképződési reakciókat vettük figyelembe:



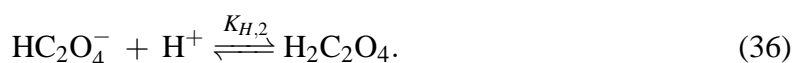
Az oxalátion komplexképzési reakciói a következők:



A hidroxokomplexek képződési reakciói, ahol  $1 < n < 4$  :



Az oxálsav protonálódása is végbemegy az alábbiak szerint:



A szilárd anyagokra vonatkozó oldhatósági szorzatokat, a komplexek stabilitási állandóit és az oxálsav protonálódási állandóit az 5. táblázat tartalmazza, melyben a  $pK_{sp,CuOx} = 8,76$  érték saját mérés alapján meghatározott (lásd 5.5. fejezet). Az adatokat kísérleti körülményekhez legközelebb álló  $I = 1,0 \text{ mol/dm}^3$  értékhez adtam meg, ahol nem állt rendelkezésre ott  $I = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ -hez tartozó adattal számoltam. A bemeneti adatokat tartalmazó fájlok a Mellékletben találhatóak.

5. táblázat. A számítások során felhasznált oldhatósági szorzatok, stabilitási és protonálódási állandók [134, 142].

$pK_{sp,CoOx} = 8,57$	$pK_{sp,CoOH} = 14,60$	$pK_{sp,CuOx} = 8,76$	$pK_{sp,CuOH} = 18,90$
$\log_{10} \beta_{Ox,1} = 3,25$	$\log_{10} \beta_{Ox,2} = 5,60$	$\log_{10} \beta_{Ox,1} = 4,84$	$\log_{10} \beta_{Ox,2} = 9,21$
$\log_{10} \beta_{HOx,1} = 1,61$	$\log_{10} \beta_{HOx,2} = 2,89$	$\log_{10} \beta_{HOx,1} = 2,49$	
$\log_{10} \beta_1 = 3,78$	$\log_{10} \beta_2 = 8,32$	$\log_{10} \beta_1 = 5,50$	$\log_{10} \beta_2 = 12,80$
$\log_{10} \beta_3 = 9,66$	$\log_{10} \beta_4 = 9,54$	$\log_{10} \beta_3 = 14,50$	$\log_{10} \beta_4 = 15,60$
$\log_{10} \beta_{21} = 3,10$		$\log_{10} \beta_{22} = 16,81$	
$\log_{10} K_{H,1} = 3,55$	$\log_{10} K_{H,2} = 1,04$		

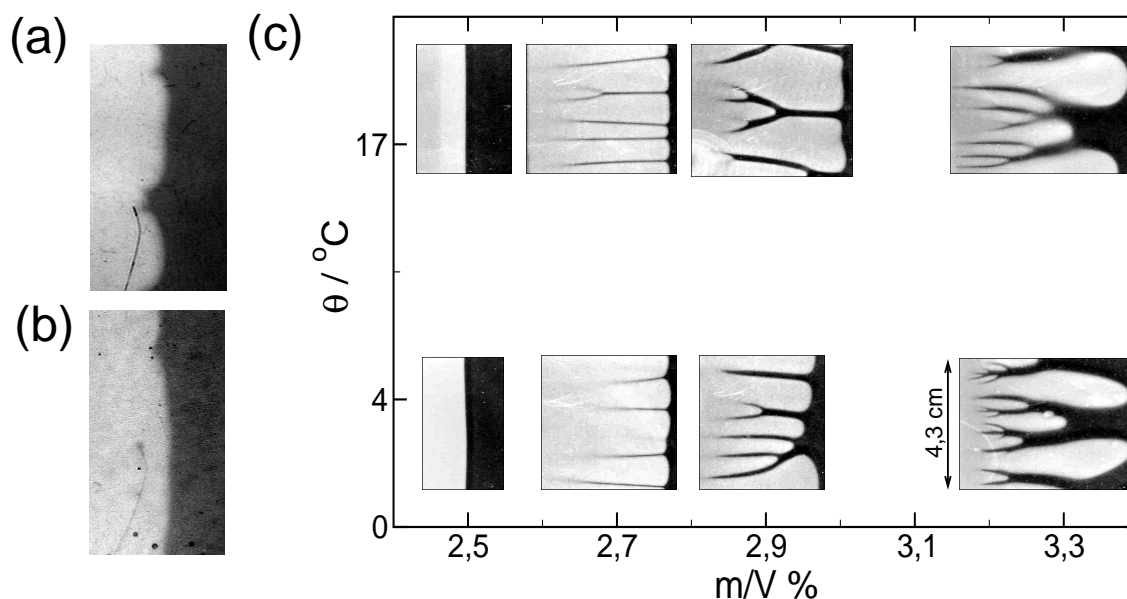
## 8. Eredmények

### 8.1. Mintázatképződés a klorition-tetrationátion (CT) rendszerben

A CT rendszerben kutatócsoportunk már vizsgálta a diffúzív instabilitás jelenségét pH-érzékeny poliakrilamid gél, mint reakcióközeg alkalmazásával. A hidrogél kiindulási metakrilát monomer tartalmát változtatták, mely képes immobilizálni a reakcióban az autokatalizátort a karboxiláttartalma révén [26]. A kísérleteinkben a frontinstabilitás létrehozásához a szintén karboxilátcsoportokat tartalmazó zselatin hidrogélt alkalmaztam, és a mozgó reakciófront láthatóvá tételéhez brómfenolkék indikátort használtam. Amennyiben 2,5 m/V% volt a zselatin összetétele, mely 22 mM karboxilátmennyiségnek felel meg, a kezdeti síkfront alakja nem változott, stabilitását megőrizte. Növelve a reakcióközeg zselatintartalmát 2,7 m/V%-ra ( $[-\text{COO}^-] = 24 \text{ mM}$ ), úgy a 23. ábra (a) és (b) képein is látható cellás szerkezet alakul ki. Összehasonlítva a sík alakként indított 21 mM metakriláttartalmú poliakrilamid gélben végzett kísérletekkel a mintázat hullámhossza  $\sim 1 \text{ cm}$ , mely megegyezik a zselatin közeg esetében ( $[-\text{COO}^-] = 24 \text{ mM}$ ) tapasztaltakkal. Különbség abban mutatkozik, hogy zselatin alkalmazása esetén 22 mM karboxilátkoncentráció mellett a reakciófront megőrzi sík alakját. A reakció lejátszódását követően minden reaktáns terméké alakul át, így a reakciófront mögött homogén koncentrációeloszlás jön létre. Amennyiben a CT rendszerhez csatoljuk a bárium-szulfát csapadékképzési reakciót, úgy a 23. ábra (c) fázisdiagramján megfigyelhető mintázatok azonosítottam. A következőkben a kísérleti paraméterek változtatásának hatását vizsgáltam a mintázatképződésre, majd meghatároztam a csapadék-mintázat kialakulásának hajtóerejét, melyet modellszámításokkal is alátámasztottam.

#### 8.1.1. Csapadékmintázatok minőségi és mennyiségi jellemzése

Feltérképeztem a kialakuló csapadékmintázatok állandó reaktánsösszetétel mellett az autokatalizátor megkötésének változtatásával, melyet a felhasznált zselatin szárazanyagtartalmának 2,5–3,7 m/V% közötti változtatásával értem el (lásd a 23. ábra (c)). Ehhez a reaktáns-elegyet úgy állítottam össze, hogy a nátrium-klorit koncentrációjával megegyező mennyiségű bárium-nitrátot adtam a rendszerhez a sztöchiometriának megfelelően. Az elektrolízissel indított reakciófront konstans sebességgel terjed a hidrogél reakcióközegben, miközben a front mögötti térrészben megjelenik a bárium-szulfát fehér csapadék. Megállapítottam, hogy a 2,5 m/V% összetételű zselatin alkalmazása sík frontot eredményez mindkét beállított hőmérsékleten (lásd a 23. (c) ábrát). Növelve a zselatin koncentrációját 2,7 m/V%-ra, azt tapasztaltam, hogy egészen a reakcióedény feléig elhaladva a front az egyenes alakját megtartotta, és csak ezt követően fejlődött ki a mély völgyekkel szabdaltszerű cellás szerkezet mindkét hőmérsékleten. A front mögött egy nem homogén eloszlású csapadékszóna alakult ki, melyet szűk csapadékmentes hasadékokkal szabdaltszerű cellás szerkezet jellemez. A csapadék megjelenésével egyidőben a kialakult mintázat rögzítetté válik a haladó reakciófront mögött. A



23. ábra. A CT rendszerben megfigyelt frontalakok különböző kísérleti körülmények mellett. A világos térrész a képződött termékeket jelenti. A frontalakok brómfenolkékkel jelezve (a) és (b) felvételen 17 °C, illetve 4 °C hőmérsékleten, 2,7 m/V% zselatin tartalommal. A bárium-szulfát csapadék leválásával csatolt reakcióban előállított időben állandó mintázatok a hőmérséklet és zselatin összetétel függvényében (c). A képek eredeti magassága: (a) és (b) 3,1 cm.

megfigyelt mintázatképződés folyamata abban tér el a csapadékmentes kísérletek esetében tapasztaltaktól, hogy csapadék nélküli rendszerben a front mögött a termékek koncentrációeloszlása homogén. Megállapítható, hogy a cellás szerkezetű reakciófront befűződése mentén jönnek létre a csapadékmentes zónák. A zselatin hőmérséklet- és pH-érzékeny, így a reakció során bekövetkező pH-csökkenés következtében a zselatin 17 °C-on ellágyul, és a termékoldal esetében kis viszkozitású szollá alakul, mely a reakció lejárásához követően kiönthető volt a kísérleti edényből. A csapadékmentes zónák esetében a közeg gélállapotú maradt, annak ellenére, hogy a közeg sűrűsége változik a frontreakció során bekövetkező összetételváltozással, mely közegmozgást indukálhat. A reakcióközeg szol–gél átalakulásának kiküszöböléséhez a kísérleteket megismételtem 4 °C hőmérsékleten is, amely esetében a közeg megtartotta gél állapotát a terméket tartalmazó térrészben is. Ezen kísérleteknél is a fellépő jelenség hasonló csapadékmintázatot eredményezett, mint a 23. (c) ábrán megfigyelhető, melyből az a következtetés vonható le, hogy a mintázatot kialakító instabilitás eredete megegyezik a két hőmérséklet esetében. Tovább növelve a zselatin tömegkoncentrációját 2,9 m/V%-ra már a magasabb hőmérsékleten is megtartotta a termékoldal a gél állapotot és a csapadékmentes zónák szélesebbek, mint az előző összetétel esetében (lásd a 6. táblázat). Az idő előrehaladtával valamely cellák nyelvyszerűen előrenyúltak, és voltak amelyek még jobban lemaradtak. Eltérést tapasztaltam a két hőmérséklet között kapott mintázatnál, ugyanis magasabb hőmérsékleten az előrehaladó cellák szétterülnek, és a lemaradó cellá-

kat közrezárják, míg 4 °C-on körülbelül együtt haladnak. A kapott mintázat megjelenésében hasonlít a viszkózus ujjasodás jelenségéhez. Oly mértékben sikerült lelassítanom a reakciót 3,3 m/V%-os zselatin alkalmazása során, hogy a front egy nap elteltével is csak körülbelül 1,5 cm-t haladt előre. A cellás mintázat a reakció kezdetétől fogva jelen volt, és kis hullámhossz (~3 mm) jellemezte, mely idővel úgy változott, hogy ujjyszerű kinövések jöttek létre. A 3,3 m/V% összetételű zselatin kemény gélközeget biztosított a reakció során 17 és 4 °C-on is. A mintázatban kis mértékű eltérést tapasztaltam, melyet a 23. (c) ábra is mutat, ugyanis magasabb hőmérsékleten az előrehaladó és szétterülő cellák közbezárják a lemaradókat, míg alacsonyabb hőmérsékleten a keskeny, ujjyszerű cellák a jellemzőek elmosódott völgyekkel tagolva. Annak felderítésére, hogy a reakció további lassítása milyen változást okoz a mintázatképződésre, 3,7 m/V% összetételű zselatinban hajtottam végre a kísérletet 17 °C-on. Azt figyeltem meg, hogy a kezdetben kis hullámszámú mintázatból az idő előrehaladtával ujjyszerű cellák nőttek ki, azonban a cellák közti mély völgyek szinte teljesen elmosódtak.

A létrehozott csapadékmintázatok a reakciófront mögött rögzítettek és a reakció végbe menetele után is megtarthatóak. A hidrogénionban szegény térrészekből alakulnak a jellemző csapadékmentes zónák, melyek egyben egy kiürülési, reaktánsionoktól mentes térrészeket jelentenek. Ezen zónák szélességét a 6. táblázat foglalja össze, amely alapján a nagyobb zselatinkoncentráció esetén szélesebb a csapadékmentes sáv, illetve az alkalmazott két hőmérsékleten nem tapasztalható szignifikáns különbség. Megállapítható, hogy az autokatalitikus frontreakcióhoz csatolt csapadékképződési reakció felerősítette a laterális instabilitás létrejöttében szerepet játszó kezdeti perturbációkat. Kijelenthető, hogy a cellás szerkezet kialakulását nem befolyásolja a hőmérséklet.

6. táblázat. Csapadékmentes zónák szélessége (mm-ben kifejezve).

$\theta$ (°C)	Zselatintartalom (m/V / %)	
	2,7	2,9
4	1,3±0,1	3,8±0,1
17	1,4±0,1	3,4±0,1

### 8.1.2. A frontsebességek alakulása a kísérleti körülmények változtatásával

A hőmérséklet, az autokatalizátor immobilizálásának mértéke mind befolyásolja a kémiai front haladásának sebességét. Ezen körülmények mellett összehasonlítottam a sav-bázis indikátorral jelzett frontsebességeket a csapadékképződéssel csatolt reakcióban meghatározott sebességértékekkel. A 7. táblázatban foglaltam össze az eredményeket és a hozzájuk tartozó szórásértékeket. A feltüntetett tömegkoncentrációk megfelelnek 22 mM, 24 mM, 26 mM és 28 mM karboxiláttartalomnak. Az a tendencia látható, hogy az autokatalizátor megkötésének növelésével közel egy nagyságrenddel csökkennek a sebességértékek. A kísérletek tervezése

és végrehajtása szempontjából ez fontos információt szolgáltatott, hiszen a leghosszabb ideig futó reakció legalább egy hetet vett igénybe, míg a legrövidebb egy óra leforgása alatt játszódott le. Ha összehasonlítjuk azon kísérleteket, melyeket elvégeztem mind bárium-szulfáttal, mind brómfenolkék indikátorral, megállapítható ebben a sorrendben a reakció sebességének csökkenése. Ennek magyarázata, hogy maga a brómfenolkék, mint sav-bázis indikátor is fogyasztja a rendszerben képződő hidrogénionokat, ezzel lassítva a frontsebességet. Az alkalmazott hőmérséklet növelése egyértelműen tükröződik a reakciósebességek tendenciájában, mely annak tudható be, hogy a diffúzióállandó és a sebességi együttható is nő a hőmérséklettel. Összevettem a sebesség értékeket a kutatócsoportunk korábbi eredményeivel a CT rendszerben, ahol az autokatalizátor megkötését a poliakrilamid hidrogélben lévő karboxilátcsoportok voltak felelősek [26]. Megállapítható, hogy a frontsebesség egy nagyságrenddel kisebb 21 mM karboxilátkoncentráció esetén az általam alkalmazott legkisebb zselatintartalomnál meghatározott sebességhez képest.

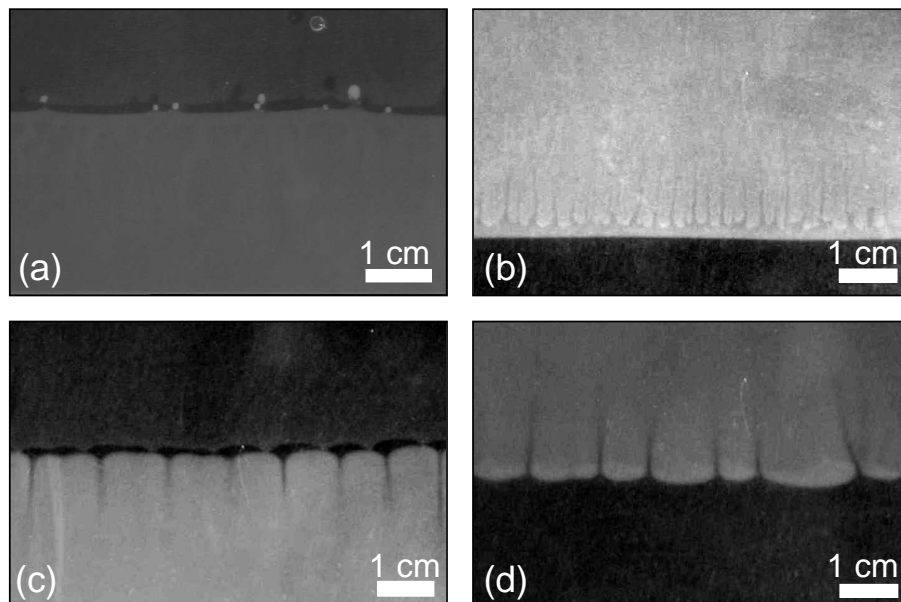
7. táblázat. A frontsebességek alakulása a vizsgált rendszerben  $\mu\text{m/s}$  mértékegységben, ahol a BFK rövidítés a brómfenolkék indikátornak felel meg.

$\theta$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Rendszer	Zselatin összetétel (m/V%)			
		2,5	2,7	2,9	3,3
4	Ba <sup>2+</sup>	$9,28 \pm 0,46$	$1,25 \pm 0,04$	$0,583 \pm 0,003$	$0,171 \pm 0,003$
	BFK	$8,34 \pm 0,56$	$1,06 \pm 0,04$	–	–
17	Ba <sup>2+</sup>	$15,70 \pm 0,70$	$2,00 \pm 0,15$	$0,770 \pm 0,008$	$0,184 \pm 0,002$
	BFK	$12,40 \pm 0,50$	$2,40 \pm 0,43$	–	–

### 8.1.3. A mintázatképződés hajtóerejének meghatározása

A zselatin a pH mellett a hőmérséklet hatására is képes szerkezetváltozásra, mely viszkozitásváltozással jár. Az alkalmazott 17  $^{\circ}\text{C}$  hőmérsékleten a zselatinközeg szol–gél átalakulása által indukált konvekció nem befolyásolta a kialakult mintázatot a vízszintes helyzetben vizsgált reakciókban. Ahhoz, hogy egyértelműen meghatározzuk a fellépő frontinstabilitás hajtóerejét újabb kísérleteket hajtottam végre vertikális helyzetben lévő reakcióedényben. A gravitációs térrel párhuzamosan a konvekció hatása felerősödik, így újfajta instabilitást eredményezhet. A rendszer hidrodinamikai stabilitása függ a reakciófront irányultságától is. Ennek vizsgálatára két kiválasztott zselatinösszetételnél (2,5 és 2,7 m/V%) és adott hőmérsékleten (17  $^{\circ}\text{C}$ ) hajtottam végre a kísérleteket függőleges helyzetben lefelé (a gravitációs erő irányával megegyező) és ezzel ellentétes irányban indított, bárium-szulfát csapadékképzéssel csatolt reakciókban. A 24. ábra (a) és (b) képen is látható, hogy a 2,5 m/V% összetételű zselatin alkalmazása során a síkfront megőrizte stabilitását mindkét irányban végrehajtva a kísérletet. Ez azt jelenti, hogy a konvekció nem elég erős ahhoz, hogy kialakulhasson cellás

mintázat az adott szélességnél. Amennyiben a konvekció is szerepet játszott volna a laterális instabilitás fellépésében, úgy a felfelé terjedő reakció esetében felhasadást és centiméter nagyságrendű hullámhossz növekedést kellett volna tapasztalnunk, míg a lefelé terjedő frontmintázatot milliméteres cellák jellemzik [33]. A lefelé haladó front gyorsabban haladt  $\sim 0,5$  cm/h sebességgel, mint a felfelé haladó, hiszen a nagyobb sűrűségű termékoldat a gravitáció hatására nagyobb közegmozgást indukál. A 2,7 m/V% koncentrációjú gél esetén, a



24. ábra. A kialakult mintázatok a felfelé ((a) és (c)), valamint a lefelé ((b) és (d)) haladó frontok esetén. Az alkalmazott hőmérséklet  $17^\circ\text{C}$ . A zselatin tömegkoncentrációja (a) és (b) kép esetén 2,5 m/V%, (c) és (d)-nél 2,7 m/V%.

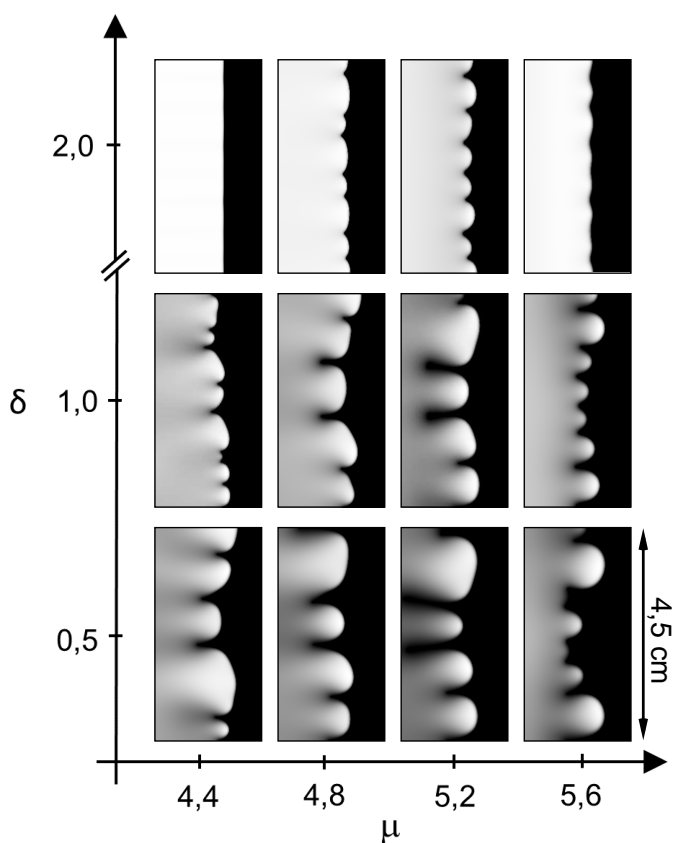
felfelé haladó frontreakció során létrejövő mintázat nagyban hasonlít a vízszintes elrendezésben végrehajtott kísérleteknél tapasztaltakhoz. A 24. ábra (c) és (d) képen látható a kialakult mintázat, melyet a mély völgyekkel tagolt cellák alkotják. A lefelé és felfelé haladó reakciófrontok esetében nem tapasztalható kvantitatív különbség a kialakult mintázat minőségében és azonos sebességgel ( $\sim 0,8$  cm/h) haladt mindkét reakciófront.

Végeztem kísérleteket 2,0 mm helyett 0,5 mm vastag távtartó alkalmazásával is, mivel a cellageometria befolyásolja a konvektív instabilitás kialakulását [30]. A mintázat jellegében nem tért el a vékonyabb reakciótérben megfigyeltektől. A 2,7 m/V% összetételű zselatin esetén bebizonyítható kísérletileg, hogy melyik transzportfolyamat vezérli frontinstabilitás létrejöttét. Egyértelműen nagy amplitúdójú, tehát mély völgyekkel szabdalts állandó mintázat képződött, mely kísérleti bizonyítéka a diffúzív instabilitás jelenségének. Mivel a komponensek fluxusbeli különbsége vezérli a mintázatképződést, a modellszámítások alapjául elegendő figyelembe venni a komponensekre felírt reakció-diffúzió egyenleteket.



#### 8.1.4. A kísérleti eredmények reprodukciója modellszámításokkal

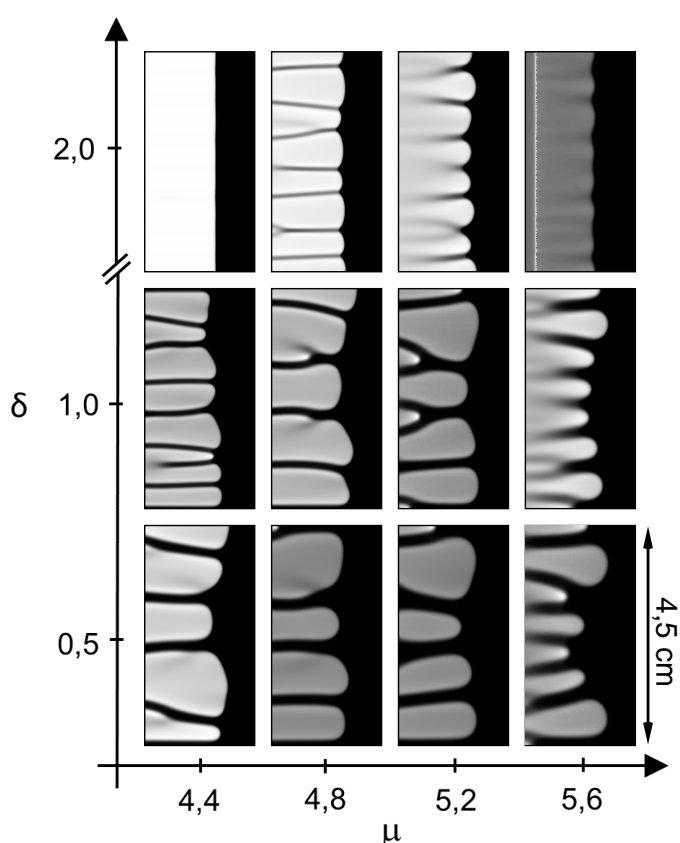
A kísérleti tapasztalatokkal összehangolva csak egy adott hőmérsékleten a diffúziót vettük figyelembe, eltekintve a közegmozgástól. A mintázat makroszkópikus megjelenésében nem domináns a hőmérséklet szerepe, ezért végeztük a számításokat a hőmérséklet változásának figyelembevétele nélkül. A számításokkal szemléltetni szeretnénk volna, hogy a vizsgált rendszerben a kialakult mintázatokat a komponensek fluxusbeli különbsége vezérli. Az egyenletrendszer megoldásait négy különböző karboxilátkoncentráció mellett mutatom be, emellett változtattuk az autokatalizátor hidrogénion diffúzióállandójának értékét. A 25. ábrán megfigyelhetők az elvégzett számítások eredményei, melyeknél a csapadékképződést még nem vettük figyelembe. Ha a karboxilátkoncentrációt 22 mM-nak ( $\mu = 4,4$ ) állítottuk be, mely megfelel a 2,5 m/V% összetételű zselatin alkalmazásának, akkor a kísérleti eredményekkel megegyező sík alakú frontot láthatunk.



25. ábra. A kialakult tranziens frontalakok, ahol  $\delta$  a hidrogénion és a tetrationsion diffúzióállandóinak hányadosát,  $\mu$  pedig az alkalmazott dimenziómentes karboxilátkoncentrációt jelenti. A világos térrészek a termékeket reprezentálják.

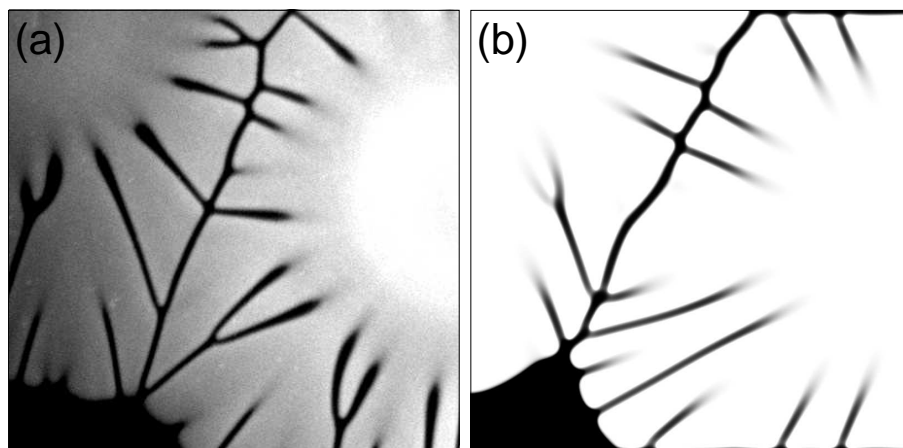
Növelve az autokatalizátor megkötését azt tapasztaltuk, hogy cellás szerkezet alakul ki, melyet mély völgyek tagolnak. Látható még, hogy a karboxilátkoncentráció további emelésével a planáris frontalak elveszti stabilitását, és előrehaladó-lemaradó frontszegmensekkel jellemezhető szerkezet alakult ki, mely egyezést mutat a kísérleti eredményekkel. A diffúzió-

állandók hányadosát úgy növelve, hogy a hidrogénion kevésbé diffundáljon a többi ionhoz képest, a síkfront megszűnését, és a cellás alakzatok létrejöttét tapasztaltuk. A 26. ábrán azon számítások eredményei láthatók, melyeknél azt feltételeztük, hogy a reakció során képződött szulfátion teljes mennyisége csapadékként levált a rendszerben. Megállapítható, hogy a kialakuló mintázat hullámhossza (0,64 cm) nagyságrendileg megegyezik a kísérleteknél (0,86 cm) megfigyelttel. A különbség is jól mutatkozik a tranziens mintázathoz képest, ugyanis a csapadékképződés hatására a terjedő front mögött a termékek koncentrációja nem homogén eloszlású. A cellák felhasadnak és mély, időben állandó csapadékmentes völgyek alakulnak ki.



26. ábra. A csapadékleválás figyelembevételével kialakult mintázatok, ahol  $\delta$  a hidrogénion és a tetratationation diffúzióállandóinak hányadosát,  $\mu$  pedig az alkalmazott dimenziómentes karboxilátkoncentrációt jelenti. A világos térrészek a fehér bárium-szulfát csapadékot jelzik.

Az eredmények jól tükrözik a kísérleti tapasztalatokat, hiszen 24 mM ( $\mu = 4,8$ ) karboxilátkoncentráció mellett a mintázat megfelel a 2,7 m/V% koncentrációjú zselatinban végrehajtott kísérletek során kapott cellás mintázatnak. Tovább emelve a karboxilátkoncentrációt a cellák közti mély völgyek elmosódnak. A diffúzióállandók hányadosát növelve a cellák hullámhossza nő, és újszerűen kinövő előrehaladó alakzatok is megjelennek. Elmondható, hogy egy kritikus karboxilát koncentráció szükséges a frontinstabilitás megjelenéséhez. A számítások eredményeképpen paraméterillesztés nélkül mennyiségi egyezést kaptunk a kí-



27. ábra. Kísérleti felvétel (a), a zselatin tömegkoncentrációja 2,7 m/V%, eredeti képszélesség: 8 cm. Modellszámítással kapott mintázat (b), ahol  $\mu = 4,8$  és  $\delta = 1,0$ , eredeti képszélesség: 9 cm.

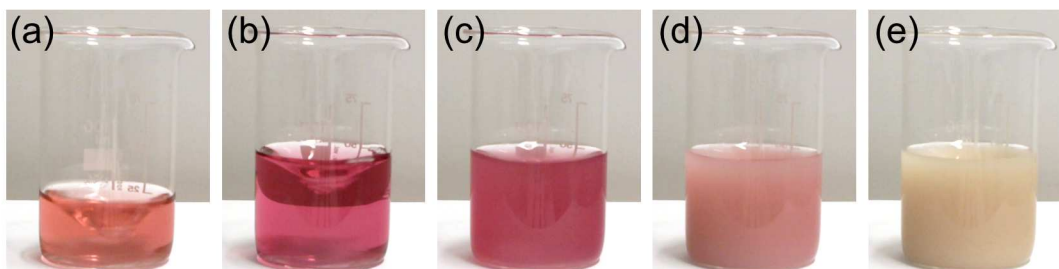
sérleti eredményekkel (lásd a 27. ábrát). A számolások alátámasztották a kísérleti eredmények alapján tett megállapítást, hogy a mintázatképződés hajtóereje a komponensek fluxusbeli különbsége.

## 8.2. Kobalt(II)-oxalát csapadékképződés áramlásvezérelt rendszerben

A kutatócsoportunk az áramlásvezérelt réz(II)-oxalát rendszerben egyedi szerkezetű csapadékmintázatot azonosított, emellett spektrofotometriás mérésekkel megállapította, hogy egy indukciós periódus előzi meg a csapadékképződést, mely komplexképződési folyamatoknak tulajdonítható. A kobalt(II)-oxalát rendszerben hasonló makroszkópikus mintázatot tapasztaltam, melyet egy csapadékmentes kör jellemez a  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -oldat beáramoltatásának helye körül. A megfigyelt jelenség a lassú csapadékképződési folyamatnak köszönhető. A rendszerben jelenlevő komplexek vizsgálatához spektrofotometriás méréseket végeztem és egyensúlyi koncentrációeloszlást számoltam. A továbbiakban vizsgáltam a pH, a sűrűségkülönbség, valamint a közegmozgás hatását a mintázatképződésre. A képződött kobalt(II)-oxalát csapadékokat minőségileg is jellemeztem.

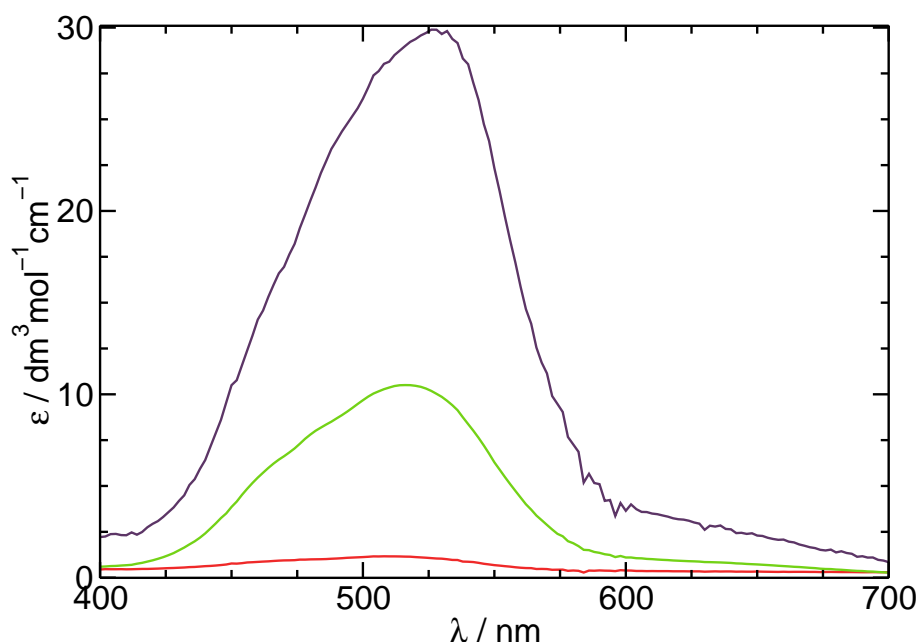
### 8.2.1. Komplexképződés vizsgálata

A piros színű kobalt-nitrát- és a színtelen nátrium-oxalát-oldat összeöntése révén a 28. (b) ábrán látható sötétrózsaszín oldat mellett körülbelül 6 másodperc elteltével leválik a kobalt(II)-oxalát csapadék (lásd a 28. ábra (c–d) képek). Idővel az oldat színe kitisztul és fakó sárga csapadék figyelhető meg, ahogy a 28. ábra (e) kép mutatja. Adott összetételű kobalt-nitrát-oldat UV-Vis spektrumából az abszorbancia érték maximuma  $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ -nél található (lásd a 29. ábra piros folytonos görbe).



28. ábra. Kobalt(II)-oxalát csapadékképződés folyamata jól kevert rendszerben  $c_{\text{Co}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ ,  $c_{\text{Ox}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  összetételnél és 400 rpm keverési sebességnél. A kobalt-nitrát-oldat (a), a nátrium-oxalát-oldat hozzáadását követően kialakult komplex  $t = 2 \text{ s}$ -nál (b). A keletkező komplex és csapadék  $t = 10 \text{ s}$  (c), valamint  $t = 20 \text{ s}$  (d) időpontokban. Megjelenik a fakó rózsaszín kobalt(II)-oxalát csapadék  $t = 120 \text{ s}$ -nál (e).

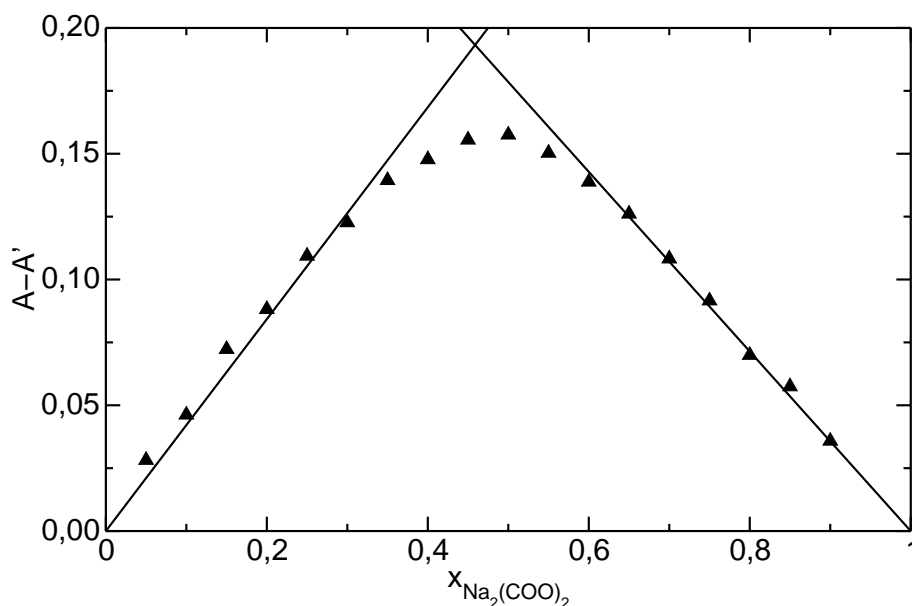
A sötétrózsaszín kobalt(II)-dioxaláto komplex spektrumának felvételéhez 1:100 arányú kobalt-nitrát és nátrium-oxalát oldatelegyet készítettem, mely alapján  $\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$  (lásd a 29. ábra lila folytonos görbe). A komplexet úgy is előállítottam, hogy 0,1 g mennyiségű kobalt(II)-oxalát csapadékot tömény nátrium-oxalátban oldottam fel  $80^\circ\text{C}$ -on. A ma-



29. ábra. A moláris abszorbanca értékek a hullámhossz függvényében. A  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -oldat spektruma (—), az 1:1 arányú  $\text{Co}^{2+} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  elegy spektruma (—), az 1:100 arányú  $\text{Co}^{2+} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  elegy spektruma (—).

gas hőmérséklet alkalmazására azért volt szükség, mert a szilárd kobalt(II)-oxalát nem oldódik oxalátfeleslegben szobahőmérsékleten. Az utóbbi módszer eredményeképpen felvett spektrum alapján a fényelnyelés maximuma ugyanúgy  $\lambda_{\text{max}} = 525$  nm-nél található. Ha a kobaltionok azonos mennyiségű oxalátionok jelenlétében vannak az oldatban, akkor számolni kell a  $\text{CoC}_2\text{O}_4$ -komplex képződésével [143, 144]. Ehhez azonos koncentrációjú  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  és  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -oldatát öntöttem össze 1:1 térfogatarányban. A fényelnyelés maximuma  $\lambda_{\text{max}} = 516$  nm. A megfigyelések szerint a csapadékképződés nem pillanatszerű, ezért elvégeztem az oldatok érintkezését követően képződő komplexek szisztematikus spektrofotometriás feltérképezését a Jobb-módszert alkalmazva. Az abszorbanca méréseket 525 nm-en, a reaktánsok alapos összekeverését követően 4-5 másodperc elteltével kiviteleztem és rögzítettem. A fémion elnyelésével korrigált abszorbancaértékeket ábrázolva az oxalátion móltörtjének függvényében a 30. ábrán látható eredményeket kaptam. Az illetett egyenesek metszéspontjai alapján megállapítható, hogy az 1:1 fémion:oxalátion arányú komplex képződik a csapadékképzést megelőzően, mind oxalátion felesleg, mind pedig fémion felesleg esetén. Az áramlásvezérelt szintézisnél  $\text{Co}^{2+}$ -ion felesleget alkalmazunk, így a lassú csapadékképződés és ezzel együtt a csapadékmentes kör kialakulása a (27)–(30) egyenletek szerint ismertetett reakciók következménye.

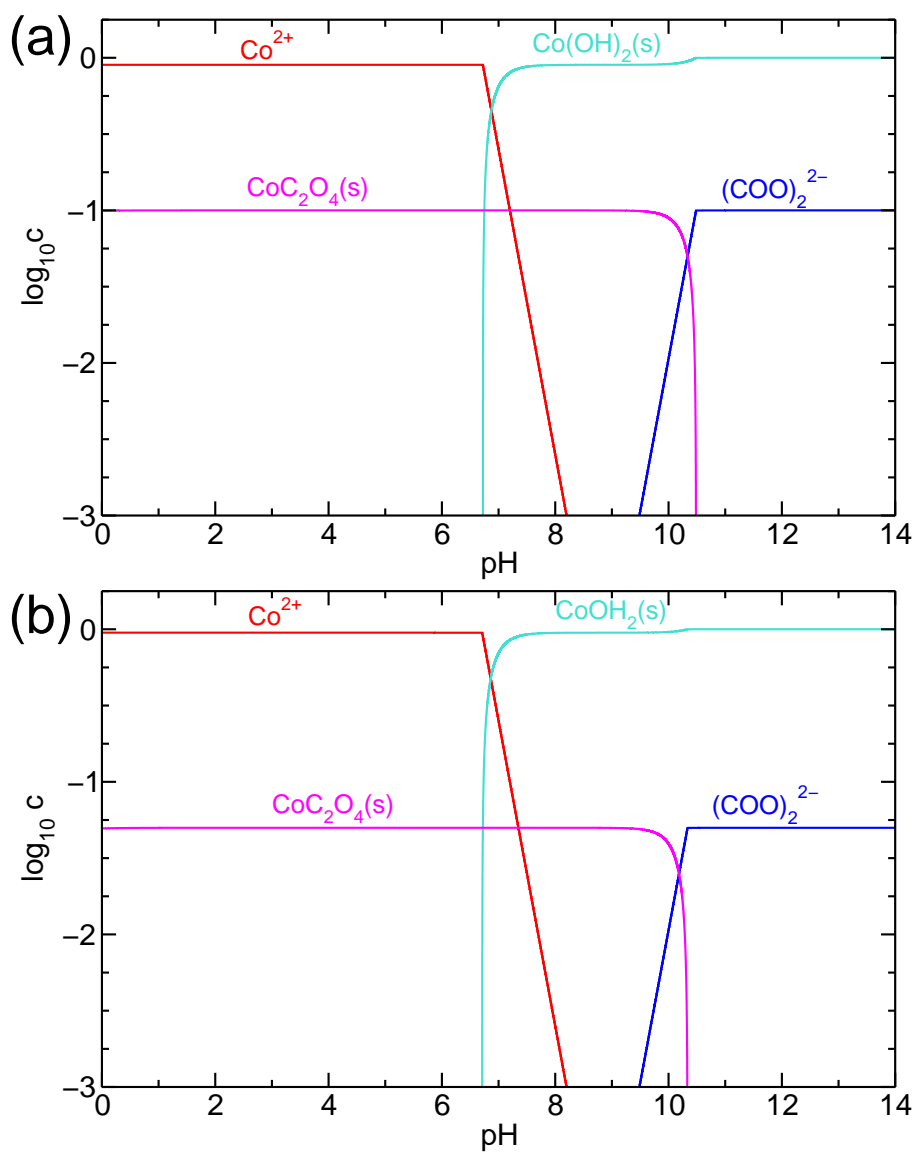
A rendszerben jelenlevő összes komponens koncentrációjának meghatározásához egyensúlyi koncentrációeloszlást számoltam. Egyrészt céltom volt azon pH tartomány kijelölése, ahol a kobalt-hidroxid leválása elkerülhető, valamint az előkísérletek tapasztalatai nyomán célszerű volt a nátrium-oxalát-oldat kezdeti pH-ját adott értékre beállítani, hogy reprodukál-



30. ábra. A  $\lambda = 525 \text{ nm}$ -en mért ( $A$ ) és a kobalt-nitrát elnyelésével korrigált ( $A'$ ) abszorbancia értékek a nátrium-oxalát móltörtjének függvényében.

ható és elegendő mennyiségű csapadék képződjön. Másrésről meg akartam adni, hogy a képződött komplexek milyen koncentrációban vannak jelen a lassú csapadékképződés miatt. A kobalt(II)-oxalát rendszerben legnagyobb mennyiségben jelenlevő komponensek koncentrációeloszlását mutatja a 31. (a–b) ábra a pH függvényében.

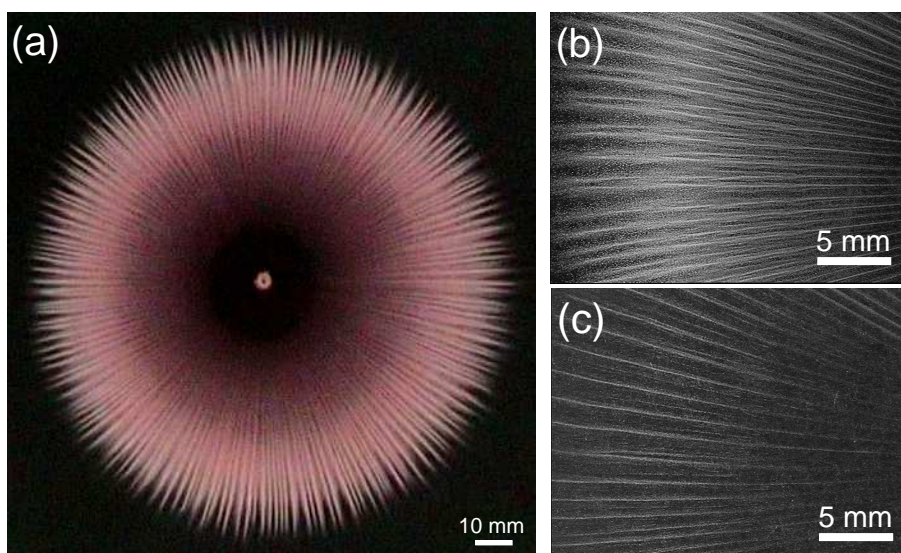
Látható, hogy a kisebb pH-jú régióban kobalt(II)-ion feleslegnél a rendszerben jelenlevő oxalátió csapadékot képez és leválik  $\text{Co}(\text{COO})_2$  formájában  $c_{\text{Co}} = 1,0 \text{ mol/dm}^3$  és  $c_{\text{Ox}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  kezdeti koncentrációk mellett (lásd a 31. (a) ábrát). A feleslegben lévő hidratált kobaltionok  $\text{pH} = 6,72\text{--}10,48$  tartományban szilárd hidroxidként vannak jelen és e  $\text{pH}$  felett a képződött kobalt(II)-oxalát is átalakul kobalt-hidroxid csapadékká felszabadítva az oxalátiókat a rendszerben. A számolt  $\text{pH}$ -tartományban a figyelembe vett oxaláto és hidroxo komplexek mennyisége elhanyagolható volt. Kisebb kezdeti oxalátkoncentrációt ( $c_{\text{Ox}} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ ) alkalmazva hasonló koncentrációeloszlás profilhoz jutunk, mint a 31. (b) ábrán megfigyelhető annyi különbséggel, hogy kevesebb a szilárd csapadék mennyisége. Az elvégzett egyensúlyi koncentrációeloszlás számolások támpontot nyújtottak abban, hogy az áramlásvezérelt rendszer esetében a beállított  $\text{pH} = 6,25 \pm 0,03$  mellett nem válik le a hidroxid csapadék, és reprodukálható mintázat állítható elő.



31. ábra. A kobalt(II)-oxalát rendszerben lévő komponensek koncentrációeloszlása a pH függvényében különböző kezdeti oxalátion koncentráció mellett (a)  $c_{\text{Ox}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  és (b)  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  és azonos kiindulási kobaltion koncentráció ( $c_{\text{Co}} = 1,0 \text{ mol/dm}^3$ ) esetén.

### 8.2.2. Mintázatképződés

A vizsgált kobalt(II)-oxalát csapadék különlegessége abban rejlik, hogy a nagyobb sűrűségű kobalt-nitrát-oldat beáramlásának hatására a 32. (a) ábra szerint vízszintesen, az edény alján növekvő és szimmetrikus, sugárirányú tűszerű képződmények jönnek létre. A jellegzetes mintázat szerkezete függ a kémiai összetételtől, az oldat betáplálásának sebességétől és az oldatok közötti sűrűségkülönbségtől. A csapadékleválás nem pillanatszerű, így egy megadott távolságra a beáramoltatás helyétől kialakul egy rózsaszín csapadékmentes kör. A nátrium-oxalát-oldat összetételétől függően csapadék jelenik meg a tűszerű struktúrák között is, melyet a 32. (b–c) ábra illusztrál. Ahogyan a csapadékmintázat nő, azzal a csapadék szálak közti távolságok is növekednek és a szálak folytonosan, osztódás nélkül fejlődnek. Bizonyos körülmények között a csapadékszónán belül eltérő struktúrájú gyűrű figyelhető meg, mely a szálak közti helyet tölti ki. A makroszkópikus mintázat hasonlít az áramlásvezérelt



32. ábra. A kobalt(II)-oxalát csapadékmintázat (a)  $c_{Co} = 1,0 \text{ mol/dm}^3$ ,  $c_{Ox} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  összetételnél és  $Q = 20 \text{ ml/h}$  áramlási sebességnél  $t = 440 \text{ s}$  időpontban, (b)  $c_{Ox} = 0,075 \text{ mol/dm}^3$ ,  $t = 226 \text{ s}$  és (c)  $c_{Ox} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ ,  $t = 442 \text{ s}$  időpontokban.

rendszerben kialakult réz(II)-oxalát csapadékmintázathoz: mindkettőre jellemző a belső csapadékmentes kör megléte és a szálak szerkezete. A hasonlóság mértékének megállapításához szükség van a mintázatok mennyiségi jellemzésére és a jellemzők kémiai paramétereiktől való függésének meghatározására.

Az előzetes kísérletek elvégzése után nem tudtam megfelelő mértékben reprodukálni a mintázatokat. A kezdeti koncentrációeloszlás nagy mértékben befolyásolja a csapadék képződését, ezért megvizsgáltam, hogy milyen mértékben függ a reakció az oldatok pH értékétől. Ennek kiderítésére adott körülmények között azonos koncentrációjú oldatokkal és térfogatáramlási sebességgel végeztem kísérleteket úgy, hogy csak a nátrium-oxalát-oldat pH-ját változtattam. A kívánt pH-t tömény salétromsav, vagy nátrium-hidroxid adagolásával állítottam.



tam be. Azt tapasztaltam, hogy a legszebb szálas csapadék pH = 6,25 körüli nátrium-oxalát-oldat alkalmazásával képződött. Ettől lúgosabb vagy savasabb kémhatásnál nagyon halvány csapadék keletkezik kevés szállal, de a csapadékgyűrű egyértelműen kialakul. Továbbá elmondható, hogy a pH csökkentésével a belső csapadékmentes kör és a csapadékgyűrű átmérője is csökken, de ugyanez a tendencia mutatkozott a pH-t 6-ról növelve. A további kísérletek során ezért a pH-t mindig  $6,25 \pm 0,03$  értékre állítottam.

### 8.2.3. Közegmozgás szerepe a mintázatképződésben

A közegmozgás mintázatképződésre gyakorolt hatását csoportunk már leírta a réz(II)-oxalát rendszerben. A továbbiakban két módon vizsgáltam a konvekció hatását a kobalt(II)-oxalát csapadékmintázatra. Először a két reaktánsoldat közti sűrűségkülönbség által indukált hatást vizsgáltam a beáramoltatott kobalt-nitrát-oldat, majd az oxalátionokat tartalmazó oldat koncentrációjának szisztematikus változtatásával. Ezt követően különböző áramlási sebesség alkalmazása mellett végeztem el a mintázat mennyiségi jellemzését.

Abban az esetben, mikor az állandó összetételű nátrium-oxalát-oldatba beáramoltatott kationok koncentrációját változtattam, azt térképeztem fel, hogy melyik az a legkisebb koncentráció, melynél már kialakul a vizsgálni kívánt szálas szerkezet. Az előzetes egyensúlyi számításaink során azt kaptuk, hogy  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú nátrium-oxalát-oldatban csapadék kiválásához legalább  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú kobalt(II)-oldat szükséges. Ezért először  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú kobalt(II)-nitrát-oldattal kísérleteztem. Azt tapasztaltam, hogy nagyon kis méretű csapadék képződött, mely csak egy gyűrűből állt közepén a csapadékmentes zónával. A második kísérletnél, ahol a  $c_{Co} = 0,12 \text{ mol/dm}^3$ , sem jelent meg még a szálas mintázat, de a kobalt-nitrát-oldat további növelésével nőtt a csapadékgyűrű, és a csapadékmentes kör átmérője (lásd a 8. táblázatot). A szálak képződését a  $0,18 \text{ mol/dm}^3$  összetételű kobalt(II)-oldat alkalmazásánál figyeltem meg, mely összetételnél a gravitációs áram átlagos magasságának jelentős csökkenését tapasztaltam. Mindez összhangban van az-  
zal, hogy a  $c_{Co}$  növelésével növeltem a sűrűségkülönbséget a két oldat között, így jobban érvényesült a közegmozgás hatása a csapadék szerkezetének kialakításában. A 9. táblázatban foglaltam össze a felhasznált oldatok mért sűrűségértékeit.

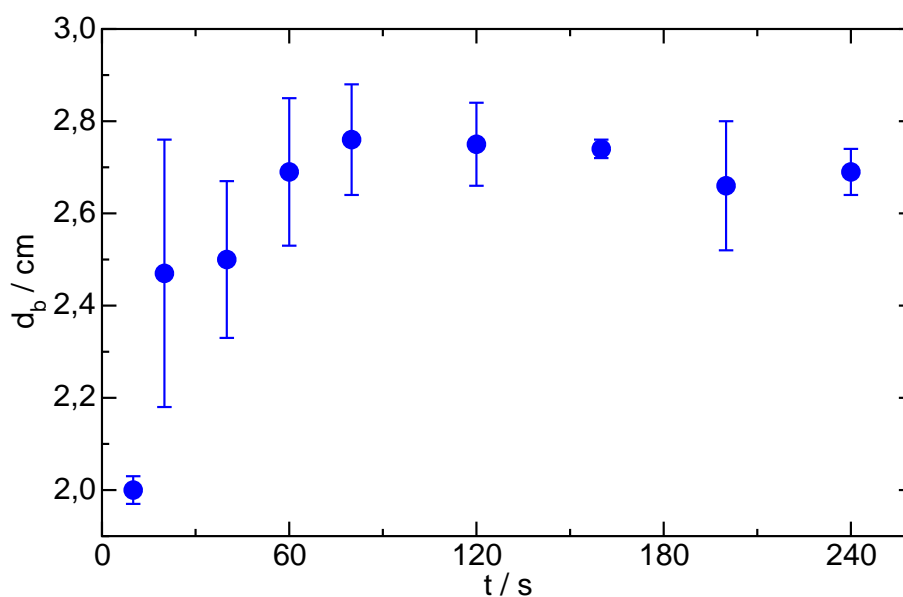
8. táblázat. A csapadékmentes belső kör átmérője ( $d_b$ ), a csapadékgyűrű külső átmérője ( $d$ ),  $Q = 10 \text{ ml/h}$  áramlási sebességeknél,  $c_{Ox} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  összetétel mellett  $t = 440 \text{ s}$  időpontban.

$c_{Co} / \text{mol/dm}^3$	$d_b / \text{mm}$	$d / \text{mm}$	$\bar{h} / \text{mm}$
0,10	$15 \pm 0,1$	$22 \pm 0,1$	3,2
0,12	$16 \pm 0,1$	$24 \pm 0,1$	2,7
0,18	$17 \pm 0,1$	$31 \pm 0,1$	1,6

9. táblázat. A felhasznált oldatok sűrűség és pH értékei adott összetételnél.

Oldatok	$c / \text{mol/dm}^3$	$\rho_{25^\circ\text{C}} / \text{g/cm}^3$	pH
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,25	1,0238	-
	0,20	1,0188	-
	0,17	1,0155	-
	0,15	1,0133	-
	0,13	1,0114	-
	0,10	1,0080	6,79
	0,09	1,0068	-
	0,08	1,0057	-
	0,07	1,0047	-
	0,05	1,0025	-
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	0,10	1,0115	7,55
	0,12	1,0145	-
	0,18	1,0232	-
	1,00	1,1409	6,16

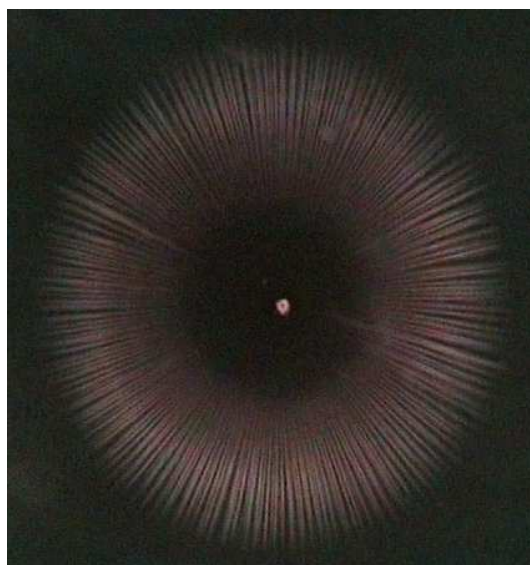
A kísérletek alapján a csapadékmentes kör mérete egy jól definiálható mennyiségi jellemzőnek bizonyult. Ezt követően a belső csapadékmentes kör átmérőjének ( $d_b$ ) időbeli változását követtem adott összetételnél és meghatározott betáplálási sebességnél. A 33. ábra szemlélteti, hogy a csapadékmentes kör mérete a túlalakú struktúrák megjelenésekor nőtt, míg 80 s után a kör állandósulása volt megfigyelhető. Tehát a mintázat mennyiségi elemzése alapjául szolgálhat ezen belső csapadékmentes kör mérete.



33. ábra. A csapadékmentes belső kör átmérőjének időbeli változása  $c_{Co} = 1,0 \text{ mol/dm}^3$  és  $c_{Ox} = 0,2 \text{ mol/dm}^3$  összetételnél és  $Q = 17 \text{ ml/h}$  áramlási sebességnél.

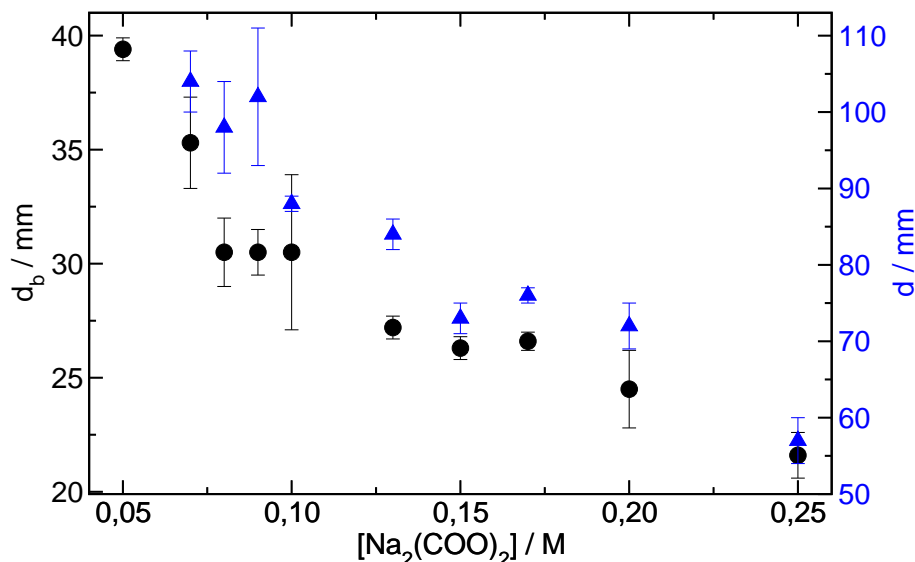
Végeztem olyan kísérletsorozatot is, melyben  $1,0 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú és  $1,1409 \text{ g/cm}^3$  sűrűségű kobalt-nitrát-oldatot áramoltattam  $20 \text{ ml/h}$  térfogatáramlási sebességgel különböző koncentrációjú nátrium-oxalátot tartalmazó edénybe, melynek összetételét  $0,05 \text{ mol/dm}^3$ -től  $0,25 \text{ mol/dm}^3$ -ig terjedő tartományban változtattam. A nagyobb sűrűségű oldatot áramoltattam a kisebb sűrűségű oldatba, ennél fogva a beáramló oldat azonnal lesüllyedt az edény aljára és a csapadékképződés is ott következett be. Ezt igazoltam úgy is, hogy az oldatréteg eltávolítása során a csapadékrétegben nem történt változás: az edény alján maradt, sőt nehezen lehetett eltávolítani. Egy további egyszerű kísérlet segítségével azt is bizonyítottam, hogy a csapadékmintázat kialakulásában kulcsszerepet játszik, hogy a beáramoltatott oldat sűrűsége nagyobb legyen az edényben lévő oldaténál. A nátrium-oxalát-oldat sűrűségét nátrium-nitrát hozzáadásával  $\rho = 1,527 \text{ g/cm}^3$ -re növeltem. Adott  $20 \text{ ml/h}$  beáramlási sebesség mellett azt tapasztaltam, hogy a beáramló kobalt(II)-nitrát a nátrium-oxalát-oldat felszínére rétegződik és lassan alakul ki csapadék, mely a beáramoltatás helye körül is leválik. A szilárd csapadék nagyobb sűrűsége miatt lesüllyed az edény aljára, és ott egymásra rétegződve növekszik és szálás szerkezet nem figyelhető meg.

A legkisebb alkalmazott oxalátkoncentráció ( $0,05 \text{ mol/dm}^3$ ) esetében kizárólag szálás szerkezet figyelhető meg csapadékgyűrű képződése nélkül, mely a 34. ábrán látható. A kí-



34. ábra. A kobalt(II)-oxalát mintázat  $c_{Co} = 1,0 \text{ mol/dm}^3$ ,  $c_{Ox} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$  összetételénél és  $Q = 17 \text{ ml/h}$  áramlási sebességnél  $t = 440 \text{ s}$  időpontban. Az eredeti képszélesség  $16,5 \text{ cm}$ .

sérletek során azt állapítottam meg, hogy a nátrium-oxalát-oldat töménységének növelésével a csapadékmentes kör átmérője egyre kisebb lesz a 35. ábrának megfelelően. A tendencia annak köszönhető, hogy a koncentráció növelésével a reakció sebessége is nőtt, ezáltal gyorsabb volt a csapadékképződés, és megjelenése a beáramoltatás helyéhez közelebb esett. Egy kritikus nátrium-oxalát koncentráció felett ( $0,075 \text{ mol/dm}^3$ ) figyelhető meg a csapadékgyűrű megjelenése. Megállapítható az is, hogy a csapadékgyűrű átmérőjének csökkenése hasonló



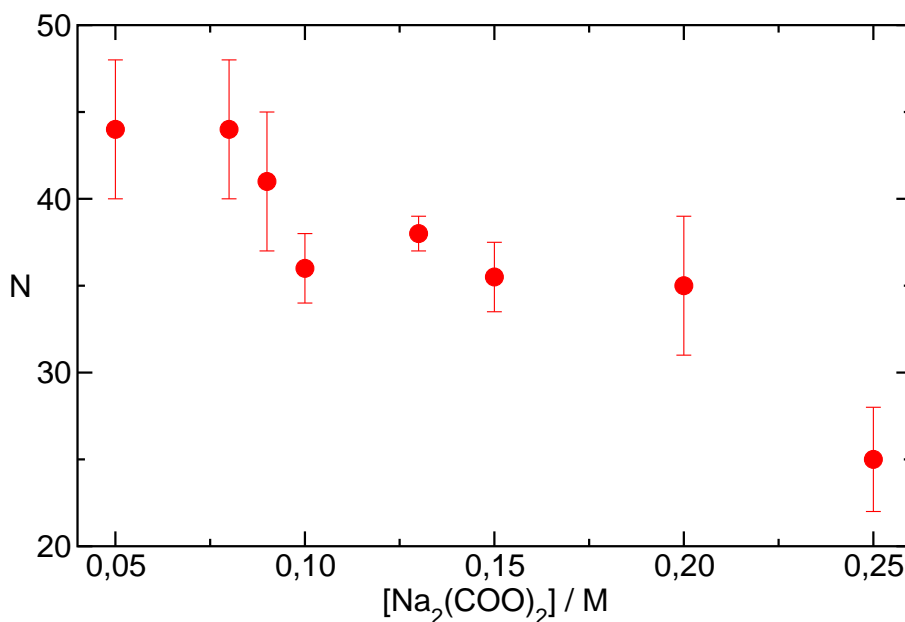
35. ábra. A csapadékmentes kör (●) és a kialakuló csapadékgyűrű (▲) átmérője különböző összetételű nátrium-oxalát-oldat esetén  $t = 440$  s időpontban ( $c_{Co} = 1,0$  mol/dm<sup>3</sup> és  $Q = 17$  ml/h).

tendenciát mutat a belső csapadékmentes kör átmérőjének csökkenésével, ahogy a nátrium-oxalát koncentrációját növeltem. A csapadék méretét, és ezzel az átmérőket is befolyásolja, hogy mekkora a sűrűségkülönbség a két oldat között. Ahogy növeltem a nátrium-oxalát-oldat koncentrációját, csökkent az oldatok közötti sűrűségkülönbség, így az áramlás hatása kevésbé volt domináns, mely a 10. táblázatban szereplő gravitációs áram növekvő átlagos magasság értékei jól mutatnak. Elmondható, hogy a gravitációs áram kis magasságértékei arra mutattak rá, hogy a csapadékmintázat képződése független az edénybe töltött oldatmagasságtól, mivel a csapadékképződés az edény alján pár mm-es zónában zajlik. A fentebbi régióban nem történik reakció.

10. táblázat. Különböző nátrium-oxalát koncentráció alkalmazásával a meghatározott gravitációs áram átlagos magasság ( $\bar{h}$ ) és a szálak közti távolság ( $l$ ) értékek  $t = 440$  s időpontban.

$c_{Ox}$ / mol/dm <sup>3</sup>	$\bar{h}$ / mm	$l$ / mm
0,05	0,16	0,64
0,07	0,20	0,60
0,08	0,19	0,53
0,09	0,21	0,55
0,10	0,27	0,65
0,13	0,34	0,53
0,15	0,33	0,57
0,17	0,40	0,60
0,20	0,40	0,53
0,25	0,53	0,66

A sugárirányban növekedő szálak közötti csapadékmentes zónák közti távolságot ( $l$ ) illetően szignifikáns változás nem azonosítható (lásd a 10. táblázat). A 36. ábrán látható módon az  $c_{Ox}$  növelésével csökken a szálak száma is, miközben a vastagságuk egyre növekszik. Az oxalátkoncentráció növelése az oldatsűrűség növelését eredményezi, azaz a konstans sebességgel beáramló kobalt(II)-oldat és a nátrium-oxalát-oldat közti sűrűségkülönbséget, és így a közegmozgás mértékét csökkenti. A legkedvezőbb körülmény a csapadék szálak megjelenéséhez a nagy kobalt(II)-ion, illetve kis oxalátion koncentráció alkalmazása. Ebben az esetben a fellépő gravitációs áram az edény alján a legvékonyabb és terjedési sebessége is nagyobb.

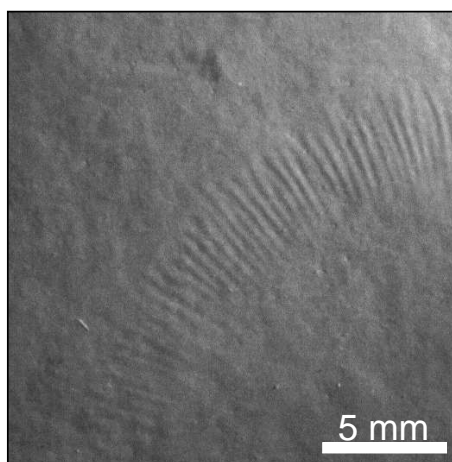


36. ábra. A mintázatot alkotó tűszerű struktúrák számának változása az oxalátkoncentráció változtatásának hatására  $t = 440$  s időpontban. A  $c_{Co} = 1,0$  mol/dm<sup>3</sup> és  $Q = 17$  ml/h.

A közegmozgás szerkezetkialakító hatását tovább tanulmányozva a következő kísérletet hajtottam végre:  $c_{Ox} = 0,1$  mol/dm<sup>3</sup> összetételű oldathoz tartozó sűrűség értéknek megfelelő nátrium-nitrát-oldatba áramoltattam  $c_{Co} = 1,0$  mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú oldatot 20 ml/h áramlási sebességgel. Az edényt oldalról világítottam meg és felülnézetből rögzítettem a felvételt a kialakuló mintázatról, melyet a törésmutató változása tett érzékelhetővé. A 37. ábrán az oldatok közti sűrűségkülönbség miatt kialakuló gravitációs áram barázdás mintázata látható. A gravitációs áram átlagos magassága  $\bar{h} = 0,24$  mm-nek adódott, a barázdák száma a körnegyedben pedig  $N = 41 \pm 1$ . E mintázatot követi a csapadékképződés, melyet jól bizonyít, hogy a csapadék szálainak száma egy körnegyedre tekintve hibán belül megegyezik a gravitációs áram által kialakított barázdák számával.

A jelenség hátterében az áll, hogy a nagyobb sűrűségű betáplált oldat az edény aljára süllyed, melynek hatására a kezdetben egy helyben álló oxalátoldatot az ellentétes irányba (felfelé) történő áramlásra kényszeríti eredményezve egy konvekciós gyűrűt, mely felelős a két komponens helyi keveredéséért. A csapadékleválás helyileg a gravitációs áram peremén tör-

ténik és a kolloid részecskék a fordított irányú árammal kerülnek vissza és a fázisszeparáció a gravitációs áram örvénye mögött következik be egy szűk térrészben, ahol lefelé és felfelé irányuló áramlatok váltakoznak. A közegmozgás következtében létrejön a Rayleigh–Taylor instabilitás az edény alján, ahol a horizontális irányú folyadékáram sebessége kisebb, mint a gravitációs áram közepén a sebesség. Egy instabil rétegződés alakul ki, mivel a sűrűbb folyadék helyezkedik el a kisebb sűrűségű felett, ha a gravitációs áram peremét tekintjük. A keletkező csapadék a gravitációs áram haladási irányára merőlegesen a lefelé áramló zónákban fog lerakódni és a felfelé áramló térrészben csapadékmentes zóna alakul ki, ezzel kialakítva az elkülönült szálakból álló csapadékmintázatot [92, 93, 145]. Eredményeinkből azt a következtetést lehet levonni, hogy az általam vizsgált szálak szerkezetű csapadék kialakulásához szükséges az, hogy a beáramoltatott kobalt(II)-oldat sűrűsége nagyobb legyen, mint az edényben lévő oxalátoldaté és a gravitációs áram mintázatát kövesse a lassú gócképződéssel és kristálynövekedéssel kialakuló szilárd csapadék.



37. ábra. A gravitációs áram által kialakított fodrozódás képe, ahol  $c_{Co} = 1,0 \text{ mol/dm}^3$ ,  $[NaNO_3] = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ ,  $Q = 20 \text{ ml/h}$  és  $t = 24 \text{ s}$ . A két oldat közti sűrűségkülönbség  $\Delta\rho = 0,14 \text{ g/cm}^3$ .

A konvekció mértékének befolyásolása egy másik módszerrel, az áramlási sebesség változtatásával is lehetséges, melyet egy újabb kísérletsorozatban állandó nátrium-oxalát és kobalt(II)-nitrát koncentráció mellett tanulmányoztam. Az első kísérletsorozatban a nátrium-oxalát koncentrációja  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ , a kobalt(II)-nitráté pedig  $1,0 \text{ mol/dm}^3$  volt. Négy különböző térfogatáramlási sebességnél tanulmányoztam az adott reakciót és határoztam meg a csapadékmentes belső kör ( $d_b$ ) és a csapadékgyűrű külső átmérőjét ( $d$ ), valamint egy körnegyedben mérhető szálak számát ( $N$ ) és a csapadék szálak közti távolságot ( $l$ ) is. Az eredményeket a 11. táblázatban összegeztem. Ezek alapján elmondható, hogy a beáramoltatás sebességének növelésével nő a csapadékmentes kör, a csapadékgyűrű átmérője, valamint a szálak közti távolság is. Mindez összhangban van azzal, hogy a csapadék kialakulása lassú, ezért ugyanazon körülmények mellett nagyobb áramlási sebességnél a csapadék leválása na-

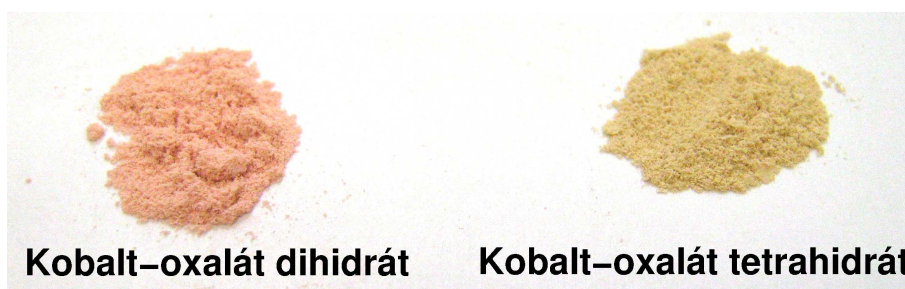
11. táblázat. A csapadékmentes belső kör átmérője ( $d_b$ ), a csapadékgyűrű átmérője ( $d$ ), a körnegyedben mért szálak száma ( $N$ ), és a szálak közti távolság ( $l$ ) különböző áramlási sebességeknél  $c_{Co} = 1,0 \text{ mol/dm}^3$ ,  $c_{Ox} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  összetétel mellett  $t = 440 \text{ s}$  időpontban.

$Q / \text{ml/h}$	$d_b / \text{mm}$	$d / \text{mm}$	$N / \text{db}$	$l / \text{mm}$	$\bar{h} / \text{mm}$
5	$17 \pm 1$	$51 \pm 3$	$29 \pm 3$	0,14	0,30
10	$21 \pm 1$	$68 \pm 1$	$34 \pm 1$	0,16	0,34
14	$26 \pm 1$	$84 \pm 1$	$38 \pm 2$	0,18	0,31
17	$30 \pm 1$	$91 \pm 3$	$38 \pm 2$	0,19	0,32

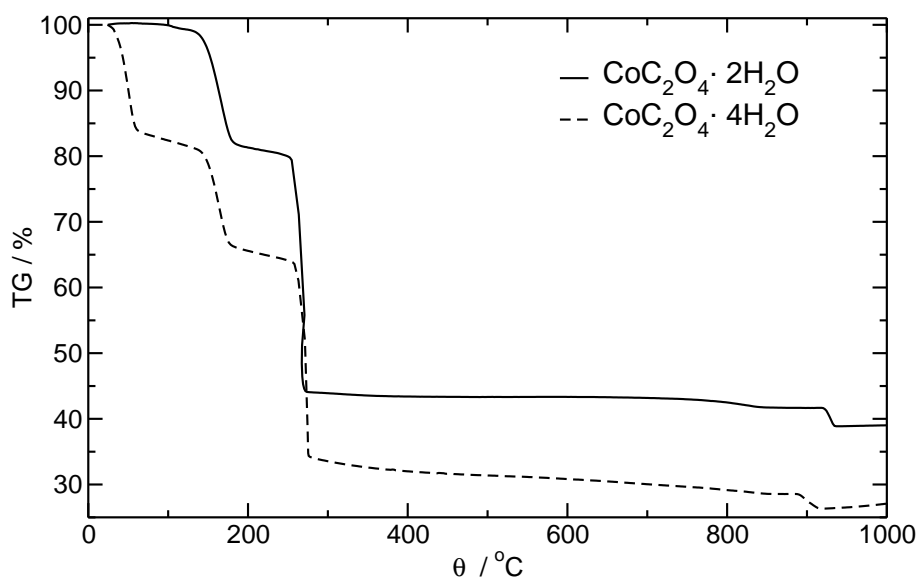
gyobb távolságnál következik be, azaz a csapadékmentes kör átmérője nő ezzel a távolság is a szálak között. Az adott időponthoz tartozó gravitációs áram átlagos magasságértékei mérési hibán belül megegyeznek, mivel állandó sűrűségkülönbség esetén az áramlási sebesség és a csapadékkorong átmérője között egyenes arányosság van. Megállapítható továbbá, hogy gyorsabb betáplálásnál több tű keletkezik, azonban 14,5 ml/h áramlási sebesség felett a tűszám állandósul. Tehát az áramlási sebesség növelése kedvez a szálcsapadékmintázat kialakításának.

#### 8.2.4. A csapadék összetétele és szerkezeti tulajdonságai

Ha szobahőmérsékleten száradás közben megfigyeljük a szintézist követően homokszínű kobalt(II)-oxalát csapadékot, akkor vizuálisan tapasztalható a minta átalakulása, ahogyan halvány rózsaszínűvé válik (lásd a 38. ábrát). Irodalmi adatok alapján a fakó sárga színű anyag kobalt(II)-oxalát-tetrahidrátként azonosítható, mely képes szuszpenzióban és szilárd formában is kobalt(II)-oxalát-dihidráttá alakulni [115]. A képződött kobalt(II)-oxalát csapadék összetételének igazolására termogravimetriás méréseket végeztünk. A csapadék termikus sajátosságának jellemzését egyben arra is használtuk, hogy megállapítsuk milyen mértékű az azonosság az összetétel szempontjából az áramlásvezérelt és a jól kevert, referencia rendszerben kialakuló csapadék között. Az eredményt a 39. ábra mutatja. Az általam vizsgált áramlásvezérelt kobalt(II)-oxalát rendszerben a kevésbé ismert és termodinamikailag nem stabil négy kristályvizes forma keletkezik [115], melyet a termogravimetriás mérés is igazol.



38. ábra. Különböző kristályvíz tartalmú kobalt(II)-oxalát csapadékok fényképei.

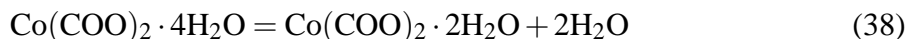


39. ábra. Áramlásvezérelt rendszerben képződött eltérő kristályvíztartalmú kobalt(II)-oxalát csapadékok tömegvesztései.

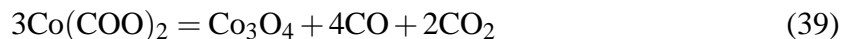
Levegő atmoszféra alkalmazásával a legmagasabb hőmérsékleten lejátszódó folyamat a



reakciónak azonosítható, mivel 900 °C felett a kobalt(II)-oxid a stabil [108]. A végső kobalt(II)-oxid ( $M_r = 74,93$ ) tömege 41%-a a kiindulási tömegnek, így a tömegarányok figyelembevételével a kobalt(II)-oxalát összetétele a  $\text{Co}(\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  formulával adható meg ( $M_r = 219,02$ ). A vegyület melegítés hatására először 20%-os tömegvesztés mellett a



reakciónak megfelelően vizet veszít először a 24–60 °C, majd a 140–180 °C hőmérséklet intervallumban [146] és 250–270 °C között kobalt(II,III)-oxiddá bomlik a



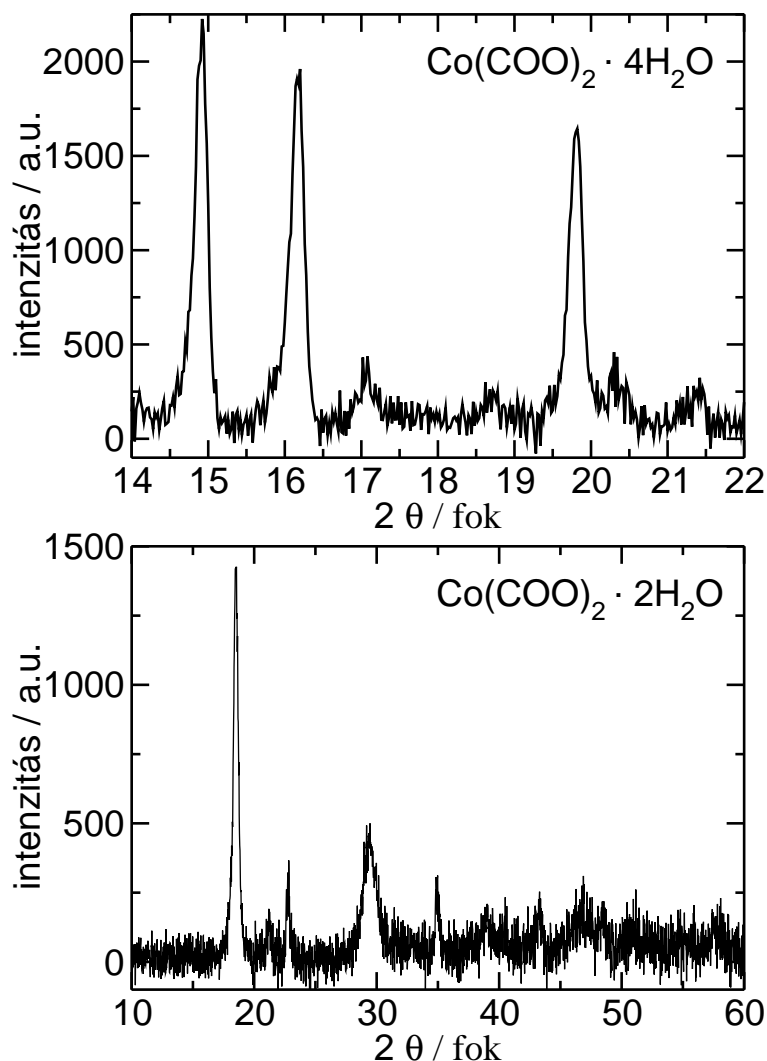
reakció értelmében, amelynek tömege a kiindulási tömeg 44%-a.

Ez jó egyezést ad a reakció sztöchiometriáját figyelembe véve a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  relatív molekulatömegével ( $M_r = 240,80$ ). A vizsgált áramlásvezérelt oldatreakció során tehát a kevésbé stabil kobalt(II)-oxalát-tetrahidrát forma előállítható és egy-két napig megtartható. A 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ - és 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -oldat 1:1 arányban történő összeöntése után rövid idővel kiváló fakó rózsaszín kobalt(II)-oxalát csapadék összetétele a tömegcsökkenések arányaiban megegyezik, és azonos viselkedést mutat



az áramlásvezérelt rendszerben keletkezett szimmetrikus, szálas csapadékrétegből vett mintával. Ezáltal megállapíthatjuk, hogy a két minta kémiaiilag azonos.

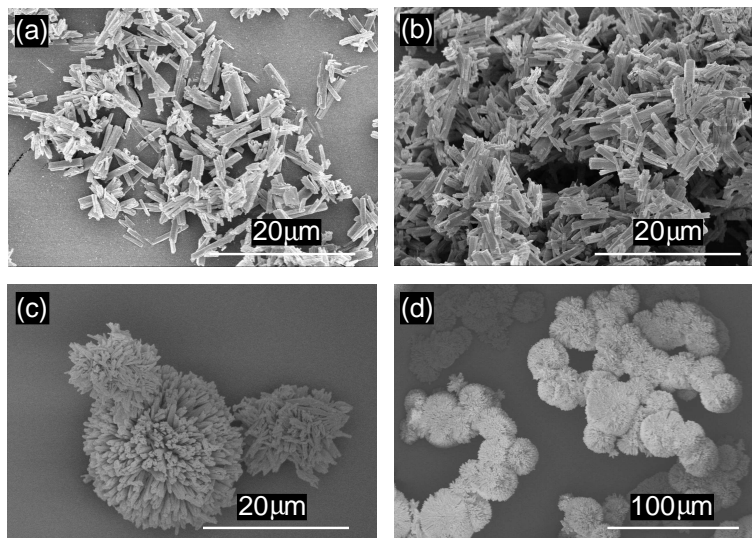
A kobalt(II)-oxalát polikristályos anyag, ezért kristályszerkezete porröntgen méréssel azonosítható a rendelkezésre álló nemzetközi diffrakciós adatbázis (JCPDS) segítségével. A mérések egyértelműen alátámasztják, hogy a négy kristályvizes forma képződik. A 40. ábrán látható, hogy  $14,8^\circ$  és  $16,1^\circ$ -nál lévő csúcsok jellemzően csak a kobalt(II)-oxalát-tetrahidrát esetén figyelhetők meg. Ezen analitikai módszerrel könnyen megkülönböztethető a két hidrátforma.



40. ábra. Az áramlásvezérelt rendszerben előállított halvány rózsaszín kobalt(II)-oxalát-tetrahidrát csapadék (a) (JCPDS-azonosító: 00-037-0534) és a dehidratációt követően stabil rózsaszín kobalt(II)-oxalát-dihidrát (b) (JCPDS-azonosító: 00-048-1068) röntgendiffraktogramjai.

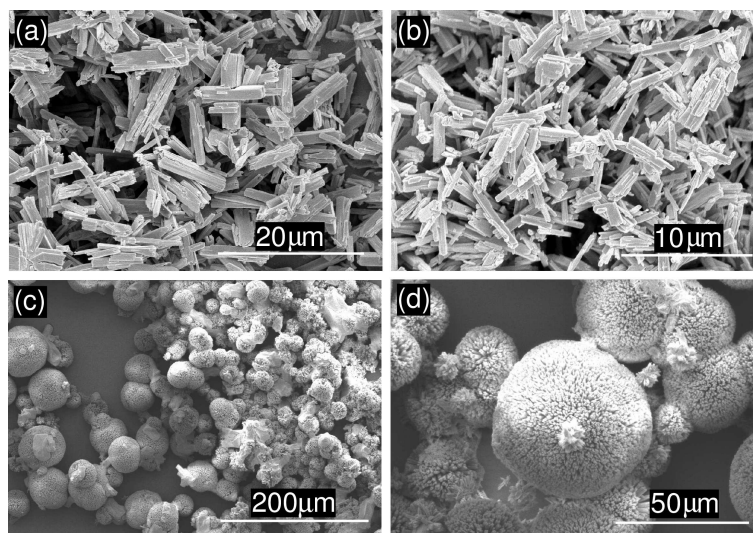
A csapadékok finomszerkezetét pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk kétféle reaktánsösszetételnél. Az irodalomban a kobalt(II)-oxalát vizes közegben történő morfológiát befolyásoló anyagoktól mentes szintézise során a pálca morfológia a jellemző mind a dihid-

rát, mind a tetrahidrát kristályvizes formát tekintve. A kristályok mérete pedig az előállítási módszertől függően mikrométer és mikrométer alatti hosszal jellemezhető [104, 115, 117]. A jól kevert referencia rendszer esetén térbeli koncentrációgradiens nem lép fel és a 41. (a–b) ábrákon látható 10–20  $\mu\text{m}$ -es pálcák képződnek. A keletkezett csapadék fakó rózsaszín, majd



41. ábra. A kobalt(II)-oxalát-tetrahidrát csapadék elektronmikroszkópos felvételei a jól kevert rendszerben (a–b) 400 rpm keverési sebességnél,  $t = 20$  s. Az áramlásvezérelt rendszerben azonosított kristályalakok (c–d),  $Q = 20$  ml/h áramlási sebességnél,  $t = 440$  s. Reakcióösszetétel:  $c_{Co} = 1,0$  mol/dm<sup>3</sup>,  $c_{Ox} = 0,1$  mol/dm<sup>3</sup>.

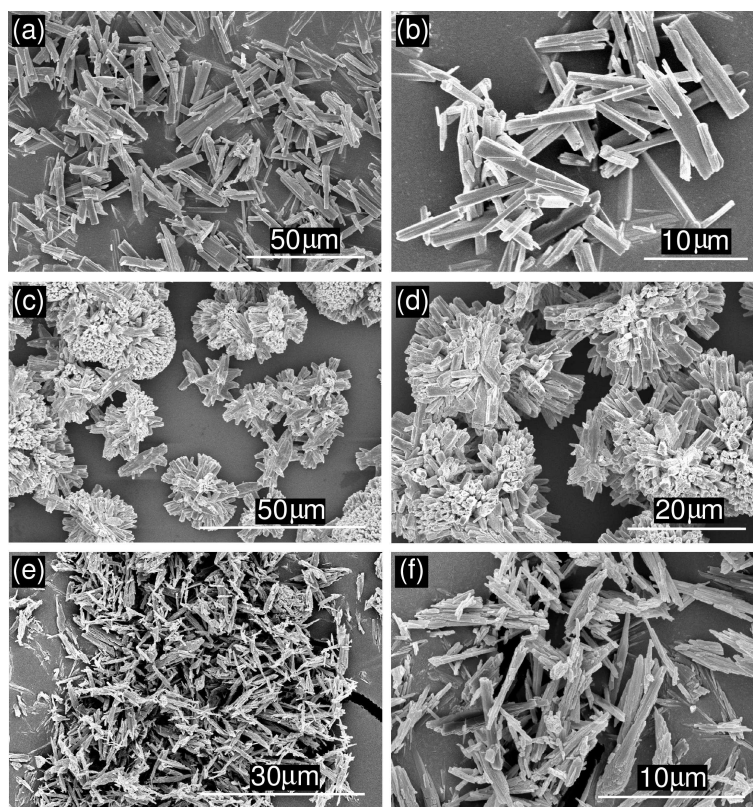
a vizes mosást követően szobahőmérsékleten történő száradás alatt követhető a színváltozás élénkebb rózsaszínné. A folyamat a négy kristályvíztartalmú csapadék szilárd formában a dihidrát formává történő átalakulásának tudható be, mely a mikroszerkezetben nem okoz változást [116]. Az áramlásvezérelt rendszerben előállított kobalt(II)-oxalát-tetrahidrát min-tához tartozó elektronmikroszkópos képeken döntően a 41. (c–d) ábrákon látható gömbszerű, szferolit kristályalakok figyelhetők meg, melyek átmérője 20–25  $\mu\text{m}$ . A referencia rendszerben tapasztaltaktól egyértelműen megkülönböztethető új kristálmorfológia azonosítható. Ez a vékony pálcákból összeállt sugaras-gömbös szerkezet egyedi a kobalt(II)-oxalát vizes közegű előállítási módszerei között. Hasonlót eddig biológiai úton előállított kristály esetén figyeltek meg *Phlebia radiata* és *Trametes versicolor* gombák esetében, melyek képesek az általuk kiválasztott oxálsav segítségével a toxikus oldhatatlan kobaltsó komplexbe vitelére és szilárd kobalt(II)-oxalátként való immobilizálására [101]. Az áramlásvezérelt rendszer esetében olyan egyensúlytól távoli mikrokörnyezet alakul ki, mely lehetővé teszi a különleges sugaras-gömbös mikroszerkezet kialakulását. Szilárd fázisban a tetrahidrát forma lassú átalakulása a dihidráttá nem jár kristálmorfológia-váltással [116], melynek alátámasztására szolgálnak a 42. (a–b) és (c–d) ábrák is. Az oxalátkoncentráció csökkentésével a referencia rendszerben a pálcá alakú kristályok dominálnak (lásd a 43. (a–b) ábrákat). Az áramlásvezérelt rendszer esetében megfigyelhető, hogy a 0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-oxalát-



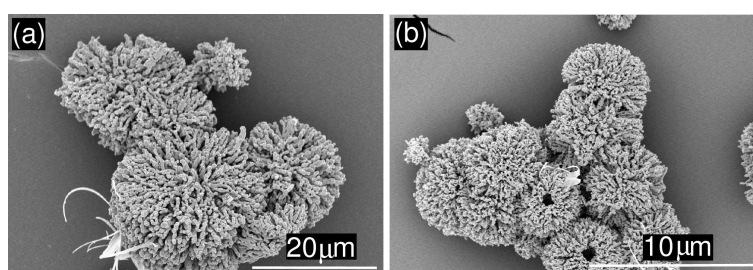
42. ábra. A kobalt(II)-oxalát rendszerben szintetizált dihidrát forma elektronmikroszkópos képei a jól kevert rendszerben (a–b) 400 rpm keverési sebességnél,  $t = 20$  s. Az áramlásvezérelt rendszerben azonosított kristályalakok (c–d),  $Q = 20$  ml/h áramlási sebességnél,  $t = 440$  s. Reaktánsösszetétel:  $c_{Co} = 1,0$  mol/dm<sup>3</sup>,  $c_{Ox} = 0,1$  mol/dm<sup>3</sup>.

oldat alkalmazása során kialakuló mikroszerkezetek nem teljesen azonos struktúrájúak, mint amikor 0,10 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-oxalát-oldatot használtam. Ugyanis a csapadékot nagyobb számban összenőtt hasábszerű, és kisebb arányban gömbkristályok alkotják (lásd a 43. (c–d) ábrák). A 43. (e–f) ábrákon az a 43. (c–d) áramlásos mintán elvégzett egy órán át tartó ultrahangos roncsolás eredményeképp kapott primer részecskék láthatóak. Megállapítható, hogy a kezelés hasonló pálcaszerű szerkezeteket eredményezett, mint amilyenek a jól kevert rendszerben is megfigyelhetők. A réz(II)-oxalát rendszer mintázatához képest a kobalt(II)-oxalát csapadékokból kialakuló mikrokristályok jelentősen eltérnek annak elenére, hogy makroszkópikus megjelenésük hasonló. Az alapkristályok sem azonos felépítésűek, mert a réz(II)-oxaláté repedezett felületű gömb, míg a kobalt(II)-oxalátnál inkább pálcikás kristályokból sugaras szerkezetű gömb (szferolit). A kobalt(II)-oxalátnál a szálas csapadék szerkezete szignifikánsan eltérő, ugyanis nem fonalakból áll, mint a réz(II)-oxalát esetében (lásd az Irodalmi áttekintés fejezetben található 12. ábrát), hanem eddig nem tapasztalt szferolit gömbök halmazából. Mindezen megfigyelések alapján megállapíthatjuk, hogy az áramlásvezérelt rendszerben adott szerkezetű kristályok tervezett előállítása lehetséges.

A kobalt(II)-oxalát gyakori kiindulási anyaga a különböző kobalt-oxidok előállításának. A kutatásban nagy érdeklődés övezi a különböző mikroszerkezettel bíró kobalt(II)-oxalát prekursorok egyszerű szintézisét. A 44. (a–b) ábrákon látható az áramlásvezérelt rendszerben szintetizált kobalt(II)-oxalát-tetrahidrátból hevítéssel előállított kobalt(II)-oxid mikroszerkezete, mely megtartotta a prekursor oxalát formára jellemző új típusú sugaras–gömbös formát.



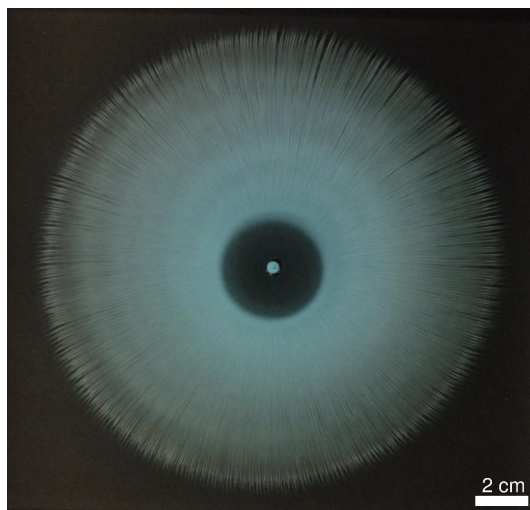
43. ábra. A kobalt(II)-oxalát-dihidrárt SEM felvételei jól kevert rendszerben (a–b) 400 rpm keverési sebességnél,  $t = 20$  s. A kristályalakok az áramlásvezérelt rendszerben (c–d)  $Q = 20$  ml/h áramlási sebesség mellett ( $t = 440$  s). Reaktánsösszetétel:  $c_{Co} = 1,0$  mol/dm<sup>3</sup>,  $c_{Ox} = 0,05$  mol/dm<sup>3</sup>. Az (e–f) ábra az ultrahangos roncsolással kapott primer részecskéket mutatja.



44. ábra. A kobalt(II)-oxalát-tetrahidrárt csapadék készített kobalt(II)-oxid SEM képei. Reaktánsösszetétel:  $c_{Co} = 1,0$  mol/dm<sup>3</sup>,  $c_{Ox} = 0,1$  mol/dm<sup>3</sup>,  $Q = 20$  ml/h,  $t = 440$  s.

### 8.3. Réz(II)-kobalt(II)-oxalát mintázatképződés áramlásvezérelt rendszerben

A további kísérletek során az oxalátszapadék képződését vizsgáltam a réz- és kobaltionokat is tartalmazó rendszerben. E vegyes rendszer anyagtudományi szempontból a kutatások előterébe került, hiszen ezen fém-oxalátok prekursorai a különböző összetételű réz- és kobalttartalmú oxidkatalizátoroknak [117]. A két fémion a hasonló ionátmérőjük miatt az oxaláttal való csapadékképzés során egymást helyettesítve képesek beépülni egy kristályrácsba [118]. Az eddigi analízisek szerint a réz(II)-oxalát és a kobalt(II)-oxalát csapadék-mintázat makroszkópiusan hasonlónak bizonyult a különböző mikroszerkezetük ellenére (lásd a 45. ábrát). Az oldhatósági szorzat értéke ( $pK_{sp,CuOx} = 8,76$ ,  $pK_{sp,CoOx} = 8,57$ ) mindkét csapadéknak hasonló, így a további kísérletekben megvizsgáltam, hogy a két fémion együttes alkalmazása hogyan hat a mintázatképződésre és milyen hatással van a képződő kristályok morfológiájára. A csapadék összetételét és mikroszerkezetét műszeres analízisek alapján jellemeztem.

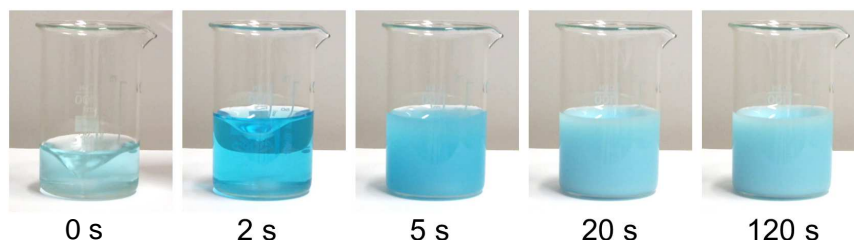


45. ábra. A réz(II)-oxalát csapadékmintázat az áramlásvezérelt rendszerben  $c_{Cu} = 0,8 \text{ mol/dm}^3$ ,  $c_{Ox} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$  összetétel esetén,  $Q = 20 \text{ ml/h}$  áramlási sebesség mellett ( $t = 480 \text{ s}$ ).

#### 8.3.1. Csapadékképződés a réz(II)-kobalt(II)-oxalát rendszerben

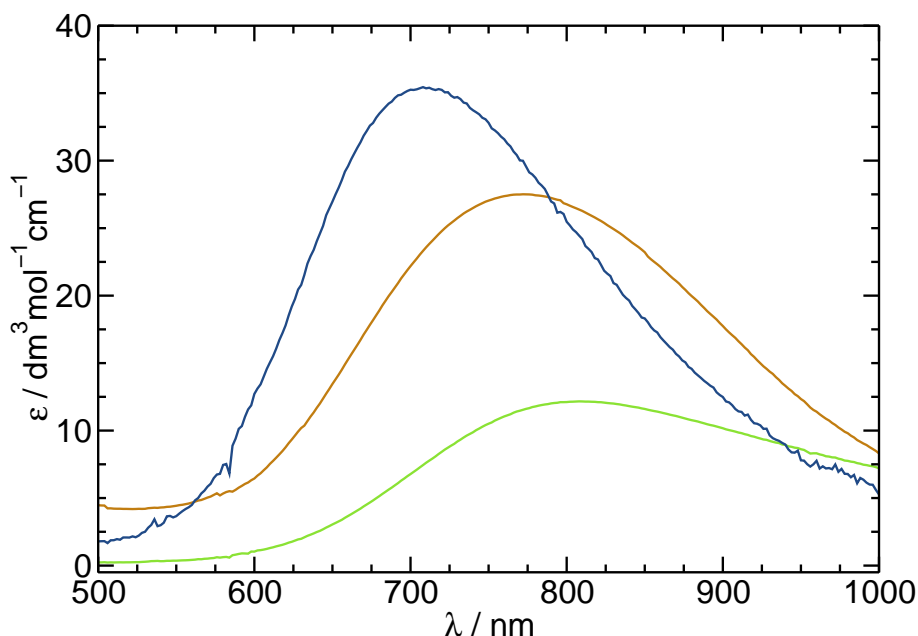
A réz(II)-oxalát rendszerről rendelkezésre álló ismeretek kiegészítésére további kísérleteket végeztem annak érdekében, hogy a réz- és kobaltionokat együttesen tartalmazó rendszert jobban megismerhessük. A csapadékmintázat kialakulásához kulcsfontosságú a lassú csapadékképzési folyamat, mely a reaktánsok érintkezését követően lejátszódó komplexképzési reakciónak köszönhető. A réz(II)-oxalát rendszerben a (27)–(30) egyenletek szerint képződő komplexeknek köszönhető a lassú göcképződés. A 46. ábrán látható, hogy a

$c_{Cu} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  és  $c_{Ox} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  összetételű oldatok találkozását követően az elegy színe sötétebb kékre vált a reaktáns réz-szulfát-oldathoz képest, mely a réz(II)-dioxaláto komplex képződését jelzi [93]. Ezt követően megjelenik a világoskék réz(II)-oxalát csapadék az oldatok érintkezését követő harmadik másodpercben. A sötétkék színű réz(II)-dioxaláto



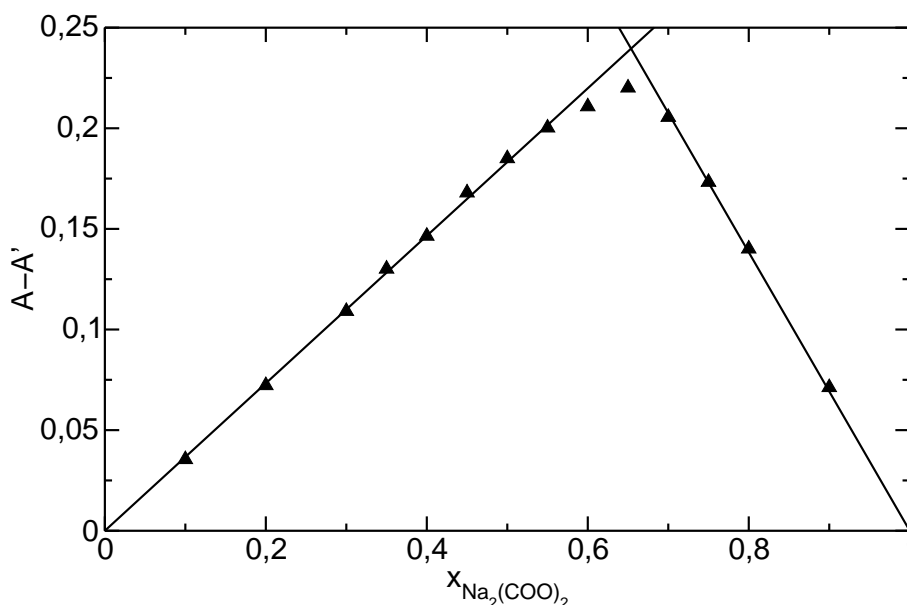
46. ábra. Csapadékképződés folyamata a jól kevert réz(II)-oxalát rendszerben,  $r = 400 \text{ rpm}$ . Összetétel:  $c_{Cu} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$   $c_{Ox} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ . A képek alatt szereplő időpontok a reaktánsoldatok összeöntésétől mért időt jelentik.

komplex fényelnyelési maximuma a felvett UV-Vis spektrum alapján  $\lambda = 710 \text{ nm}$ -nek adódott, melyet az 1:100 réz- és oxaláton arány alkalmazásával állítottam elő (lásd a 47. ábra kék görbe). Az adott összetételű réz-szulfát abszorbancia maximuma pedig  $\lambda = 810 \text{ nm}$ -nél található, mely megtekinthető a 47. ábra zöld görbéjén. A 47. ábra barna görbéjén az 1:1 réz- és oxaláton arányú oldat spektruma látható, melynek maximális fényelnyelése  $\lambda = 772 \text{ nm}$ -



47. ábra. A moláris abszorbancia értékek a hullámhossz függvényében. A  $\text{CuSO}_4$ -oldat spektruma (—), az 1:1 arányú  $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  elegy spektruma (—), az 1:100 arányú  $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  elegy spektruma (—).

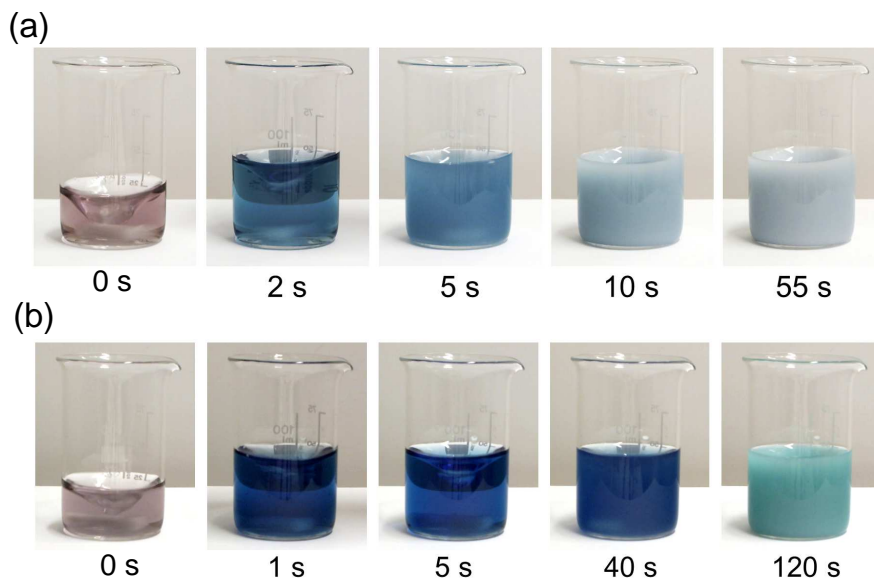
en figyelhető meg. A kobalt(II)-oxalát rendszerhez hasonlóan a réz(II)-oxalát rendszerben is elvégeztem a csapadékleválás előtt kialakuló komplex sztöchiometriai arányának megbecsülésére szolgáló méréssorozatot. A 48. ábrán a réz(II)-dioxaláto komplex elnyelésének hullámhosszán mért, és a réz-szulfát fényelnyelésével korrigált abszorbanciaértékek láthatók különböző összetételű oxalátion tartalom mellett.



48. ábra. A réz(II)-dioxaláto komplex elnyelésének hullámhosszán ( $\lambda = 710 \text{ nm}$ ) mért abszorbancia ( $A$ ) és a réz-szulfát elnyelésével korrigált ( $A'$ ) abszorbancia értékek a nátrium-oxalát móltörtjének függvényében.

A következő kísérletsorozatban jól kevert rendszerben vizsgáltam a csapadékképződést különböző fémionarányok, illetve oxalátion tartalom mellett 20 percen át. Először a  $c_{M^{2+}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú 1:1 arányban réz(II)- és kobalt(II)-ionokat tartalmazó oldathoz adtam  $c_{\text{Ox}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ -es nátrium-oxalát-oldatot intenzív keverés mellett. A 49. (a) ábrán követhető, hogy a lila színű fémionokat tartalmazó oldat színe sötétkékre vált, amint az oxalátionokat tartalmazó oldat hozzáadásra kerül. A markáns színváltozás a komplexképződési folyamatoknak tulajdonítható. A csapadék leválása  $\sim 3 \text{ s}$ -nál következik be, melyet a felvételek alapján vizuálisan állapítottam meg. A kék színű csapadékot szűrés és alapos desztillált vizes mosást követően szobahőmérsékleten szárítottam. Abban az esetben, ha kétszeresére növeltem a hozzáadott oxalátionok mennyiségét a sötétkék színű komplexeket tartalmazó oldatból, a csapadék leválása  $\sim 30 \text{ s}$  elteltével valósul meg, mely folyamat a 49. (b) képsorozaton figyelhető meg. A csapadék színe fakó rózsaszín a szűrést, mosást és szárítást követően. Az előállított csapadékok szín alapján nem azonos összetételűek, így megvizsgáltam, hogy a csapadékok együttes leválása történik-e. Az oxalátcsapadékok összetételét spektrofotometriásan a két fémion dioxaláto komplexének moláris abszorbanciájának ismeretében határoztam meg. Ehhez  $\sim 0,1 \text{ g}$  mennyiségű csapadékot nátrium-oxalát feles-

legben oldottam és felvettem a fényelnyelési spektrumát a kapott színes oldatnak. A mérés eredményeképpen a  $\text{Cu/Co} = 4,54$ -nek adódott a 49. (a) esetben, tehát ennyiszor több réz(II)-oxalát vált le, mint kobalt(II)-oxalát csapadék. Az eredmény azzal magyarázható, hogy a rendszerben fele annyi oxalátion van jelen, mint amennyi fémion. Ennek következtében a



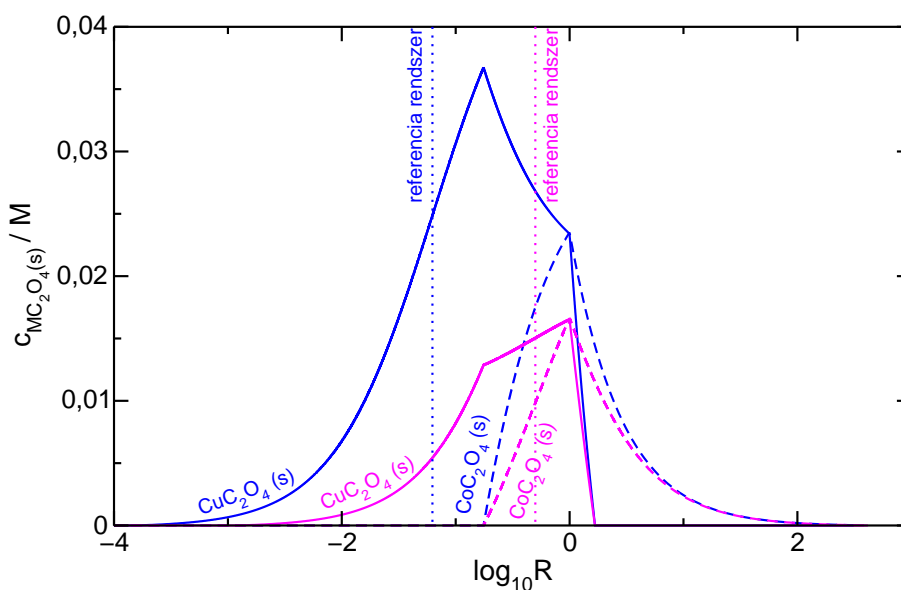
49. ábra. Csapadékképződés folyamata a jól kevert referencia rendszerben 1:1 fémion arány-nál, különböző oxalátion tartalomnál,  $r = 400$  rpm. Összetétel (a)  $c_{M^{2+}} = c_{Ox} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ , (b)  $c_{M^{2+}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$   $c_{Ox} = 0,2 \text{ mol/dm}^3$ .

két fémion verseng, mivel a rézionnak nagyobb a komplexképzési hajlama és ezzel együtt kisebb az oldhatósági szorzata a réz(II)-oxalát csapadékot illetően ( $K_{sp, CuOx} < K_{sp, CoOx}$ ), így az hamarabb válik ki a rendszerből, mint a kobalt(II)-oxalát. A 49. (b) kísérletnél ez az arány 0,49 volt, mely alapján kétszer több kobalt(II)-oxalát képződött. Az eredményekből a tapasztalt csapadékszínnek jól értelmezhetőek. Megállapítható, hogy mindkét körülmény mellett leválasztható együttesen a két fém-oxalát csapadék. A fentiekől eltérő eredményt kaptam mikor az áramlásvezérelt rendszerben is alkalmazott reaktánskoncentrációkat használtam ( $c_{M^{2+}} = 0,8 \text{ mol/dm}^3$ ,  $c_{Ox} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ ). Ekkor a jól kevert rendszerben csak a réz(II)-oxalát csapadék képződik, melyet a visszaoldott csapadék oldatának spektrofotometriás vizsgálatával igazoltam, továbbá 24 órás kevertetés mellett is megismételtem és a csapadékösszetétel megegyezett. A különböző összetétel esetén elvégzett egyensúlyi koncentrációeloszlás számítások során kapott eredmények alapján megállapítottam, hogy a kialakult fém-oxalát csapadék mennyisége hogyan függ az alkalmazott teljes oxalátion és a teljes fémionkoncentráció hányadosától ( $R = c_{Ox} / (c_{Cu} + c_{Co})$ ). Az 50. ábrán bemutatott eredmény azt a körülményt reprezentálja, mely a két folyadék érintkezésénél alakul ki. A fémionokat nagy feleslegben alkalmazva ( $R < 10^{-4}$ ) csapadékleválás nem történik, a hidratált fémionok a domináló komponensek. Az  $R$  értékét növelve a réz(II)-oxalát csapadék jelenik meg először, mert kisebb az oldhatósági szorzata és nagyobb az oxalátó komplexképző affinitása. A



szilárd kobalt(II)-oxalát  $R = 0,17$ -es aránynál jelenik meg a rendszerben, mellyel egyidőben csökkenést mutatkozik a réz(II)-oxalát csapadék mennyiségében. Abban a tartományban, ahol tovább növekedik az oxalátion koncentráció már a csapadékképződés helyett az oxaláto komplexek képződése veszi át a szerepet egészen a legnagyobb oxalátion feleslegig ( $R = 102$ ). Amennyiben a kezdeti oxalátion koncentráció alacsonyabb a kapott eredmények meg- egyeznek az előbb tárgyalt összetétellel, annyi eltéréssel, hogy kevesebb csapadék képződik.

Az 50. ábrán feltüntettem a számolt összetételt a jól kevert rendszerre vonatkozóan (pontosított kék vonal), mely alapján megfigyelhető ha  $R = 0,0625$  és  $c_{Cu,0} = c_{Co,0} = 0,4 \text{ mol/dm}^3$ , akkor e körülmény mellett csak a réz(II)-oxalát csapadék képződik. Amennyi- ben  $R = 0,5$  és  $c_{Cu,0} = c_{Co,0} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$  mindkét csapadék megjelenésére számíthatunk egyidőben, mely összetételt az 50. ábrán a pontosított rózsaszín vonal jelöl. Ezutóbbi összeté- tel megfelel a 49. (a) ábrán látható kísérletnek. Oxalát hiány esetében a réz(II)-oxalát válik le hamarabb az oldhatósági szorzat szerint, majd elegendő oxalát adagolása mellett a kobalt(II)- oxalát is leválik a rendszerben. Az egyensúlyi számolások rámutatnak, hogy ha van elegendő oxalátion a rendszerben, akkor le tud válni egymás mellett a kétféle fém-oxalát csapadék. Az áramlásvezérelt rendszerben megfigyelt szeparálódási sorrend összhangban van az egyensú- lyi számolások eredményeivel.



50. ábra. Az oxalát csapadékok koncentrációja a teljes oxalátionkoncentráció és az össz- fémionkoncentráció hányadosának ( $R$ ) függvényében, ahol a folytonos vonal a réz(II)-oxalát csapadék, míg a szaggatott vonal a kobalt(II)-oxalát. A pontosított vonal a referencia rend- szer összetételét reprezentálja. Összetétel a kék görbék esetében  $c_{M^{2+},0} = 0,4 \text{ mol/dm}^3$ ,  $c_{Ox,0} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$  és  $c_{M^{2+},0} = c_{Ox,0} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$  a rózsaszín esetben.

A további kísérleteknél a fémionok arányát változtattam és emellett vizsgáltam kétféle oxalátion koncentráció alkalmazásánál a csapadékképződést. A felhasznált oldatok össze- mérési koncentrációját a 12. táblázatban foglaltam össze. A képződött csapadékok Cu/Co

arányát spektrofotometriás módszerrel adtam meg. A kétszeres kobaltion felesleggel kivitelezett reakciót, ha követhetjük időben, akkor a csapadékleválás  $\sim 4$  s elteltével következik be, míg a kétszeres mennyiségű oxalátiont tartalmazó a rendszernél ez az időtartam  $\sim 3$  s. A csapadékok visszaoldásával meghatározott Cu/Co arány 19,07-nek, illetve 1,71-nek adódott. A  $c_{Ox} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  összetételű oxalátoldat alkalmazásával a csapadékképződés az összeöntést követő 3. másodpercben történik, míg a megduplázott mennyiségű oxalátion alkalmazásával 1 másodpercen belül leválik a csapadék. A csapadékok visszaoldásával meghatározott Cu/Co arány 29,63-nak, illetve 21,80-nak adódott.

12. táblázat. A jól kevert referencia rendszerben 2:1 és 1:2 fémion aránynál két nátrium-oxalát koncentrációnál a csapadékleválás időpontja ( $t$ ) és a csapadék fémionaránya (Cu/Co),  $r = 400 \text{ rpm}$ .

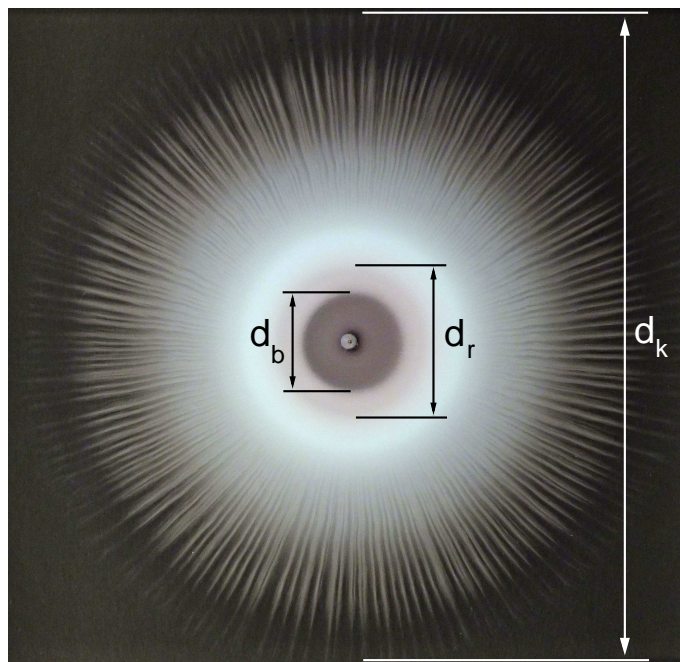
$c_{Cu} / \text{mol/dm}^3$	$c_{Co} / \text{mol/dm}^3$	$c_{Ox} / \text{mol/dm}^3$	$t / \text{s}$	Cu/Co
0,1	0,2	0,1	4	19,07
0,1	0,2	0,2	3	1,71
0,2	0,1	0,1	3	29,80
0,2	0,1	0,2	1	21,80

### 8.3.2. A csapadékmintázat mennyiségi leírása

Az alábbi áramlásvezérelt kísérletekben az azonos koncentrációjú réz-szulfát- és kobalt-nitrát-oldat 1:1 arányú elegyének a nátrium-oxalát-oldatba történő betáplálása által létrejövő csapadékmintázatokat vizsgáltam és végeztem el mennyiségi karakterizálását. Szisztematikusan változtattam az átmenetifémek oldatának koncentrációját, majd az áramoltatás sebességét. Ezt követően a kiválasztott áramlási sebesség és beáramoltatott oldatösszetétel mellett különböző nátrium-oxalát koncentrációk alkalmazásával írtam le a csapadékmintázatot. Végül a fémionok arányát változtattam 1:2, majd 2:1 réz- és kobaltion arányt alkalmazva.

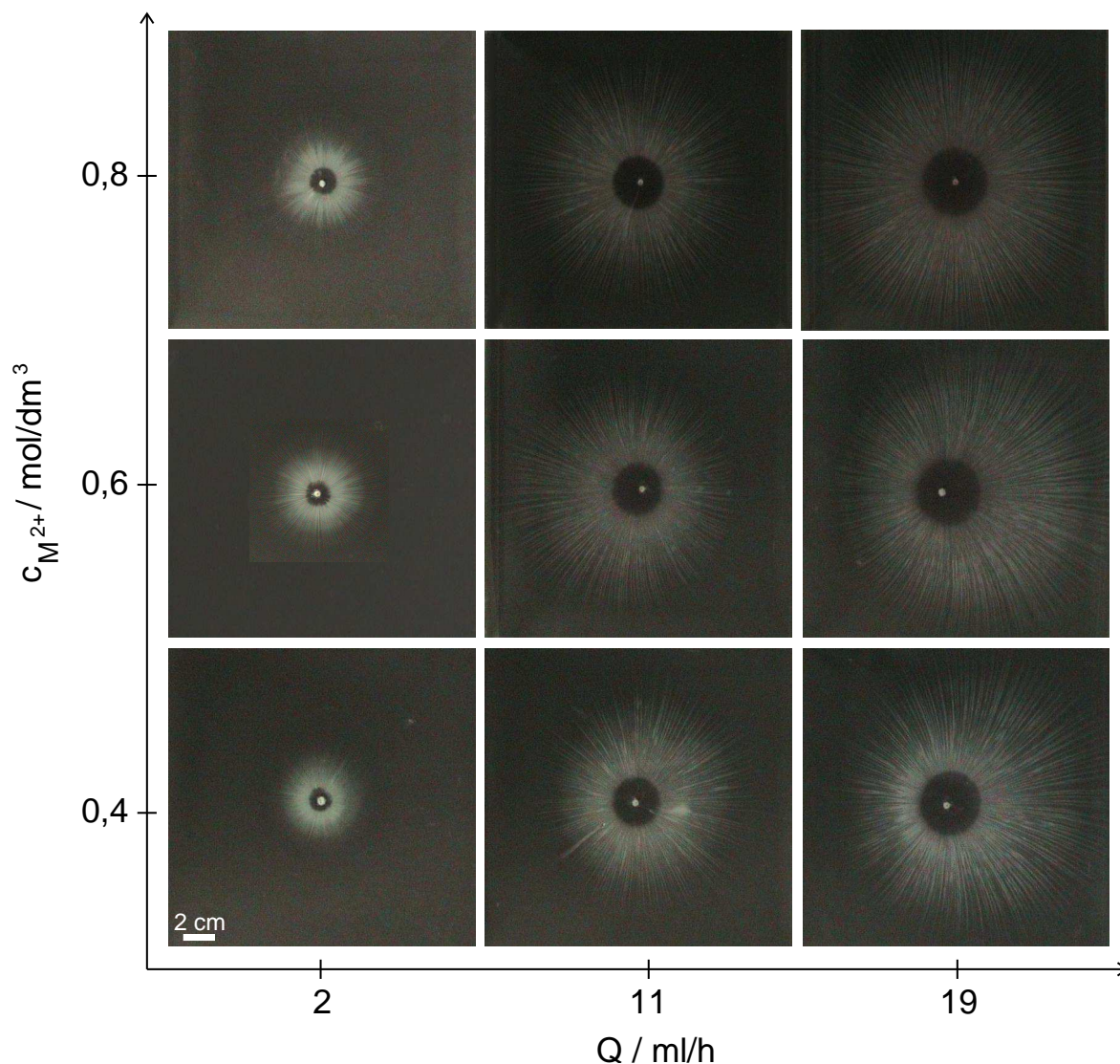
A réz- és kobaltionokat tartalmazó homogén oldat került betáplálásra a kisebb sűrűségű nátrium-oxalát-oldattal ( $V = 250 \text{ ml}$ ) töltött edénybe, ezzel létrehozva a gravitációs áramot. A csapadék lerakódása a gravitációs áram haladási irányára merőlegesen a lefelé áramló részeknél következik be, kialakítva ezzel a szálaból álló csapadékmintázatot. A folyamat hasonló, mint a tisztán rézionokat vagy kobaltionokat tartalmazó rendszerek esetében. A mintázat reaktánsösszetételtől függően leírható egy kevesebb csapadékot tartalmazó, vagy egy csapadékmentes belső körrel a beáramoltatás helye körül, majd sugárirányban haladva a szálak mentén rózsaszínes és kék zónák váltják egymást (lásd az 51. ábrát). A kék színű csapadék a réz(II)-oxalát, míg halvány rózsaszínes színnel a kobalt(II)-oxalát azonosítható.

A kísérletek során  $c = 0,4 \text{ mol/dm}^3$  és  $0,8 \text{ mol/dm}^3$  között változtattam réz-szulfát és kobalt-nitrát oldatelegy összetételét és áramoltattam  $c = 0,05 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú nátrium-oxalát-oldatba három különböző áramlási sebesség alkalmazása mellett. Az 52. áb-



51. ábra. A réz(II)-kobalt(II)-oxalát csapadékmintázat azonosítható mennyiségi jellemzői, ahol  $d_b$  a csapadékmentes kör átmérője,  $d_r$  a rózsaszín zóna külső átmérője,  $d_k$  a teljes csapadékkorong átmérője.

rán foglaltam össze a mintázatok azonos időpontban készült felvételeit, melyek alapján megállapítható, hogy a kapott mintázat makroszkópikus szerkezetében hasonlít a réz(II)-oxalát, valamint a kobalt(II)-oxalát rendszerben felismert szálas struktúrához. Megfigyelhető, hogy nem különül el több zónára a kék szálakból álló csapadék, kivéve ha az áramlás nagyon csekély. Ekkor egy kék gyűrűt figyeltem meg a csapadékmentes kör körül, függetlenül a fémösszetételtől. Már 2 ml/h sebességű betáplálásnál észrevehető a csapadékok szeparálódása. Belül, a beáramoltatáshoz közel egy kék zóna található kék szálakkal, majd ezt egy halvány rózsaszín szálakból álló csapadékmintázat követi. A magasabb beáramlási sebességeknél a kék szálak dominálnak a mintázatban. A 13. táblázatban összefoglalt eredmények alapján látható, hogy a kémiai összetétel változtatásával a két oldat között indukált sűrűségkülönbség-növekedés hatására a vizsgált  $d_b$  belső csapadékmentes kör és  $d_k$  a teljes csapadékkorong átmérője növekedést mutat a szálak számának kisebb mértékű növekedése mellett. Amennyiben adott összetétel mellett változtattam a fémionok betáplálási sebességét 2–19 ml/h között, a 13. táblázatban összefoglalt mennyiségi jellemzőket határoztam meg, mely alapján a csapadékkorong mérete és az egy körnegyedben mért szálak száma egyaránt nő minél nagyobb az alkalmazott áramlási sebesség. A belső, csapadékmentes kör átmérője is növekszik az beáramoltatás sebességének emelésével és egyre több szál alkotja a mintázatot. A gravitációs áram átlagos magasságát tekintve az érték markáns csökkenést mutat amennyiben a fémionok mennyiségét  $c_{M^{2+}} = 0,4 \text{ mol/dm}^3$ -ről  $0,6 \text{ mol/dm}^3$ -re növeltem függetlenül a betáplálási sebességétől. Ha az áramlási sebesség növelésének hatását tekintjük,



52. ábra. A réz(II)-kobalt(II)-oxalát csapadékmintázat képei adott  $c_{Ox} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$  összetétel mellett  $t = 520 \text{ s}$  időpontban.

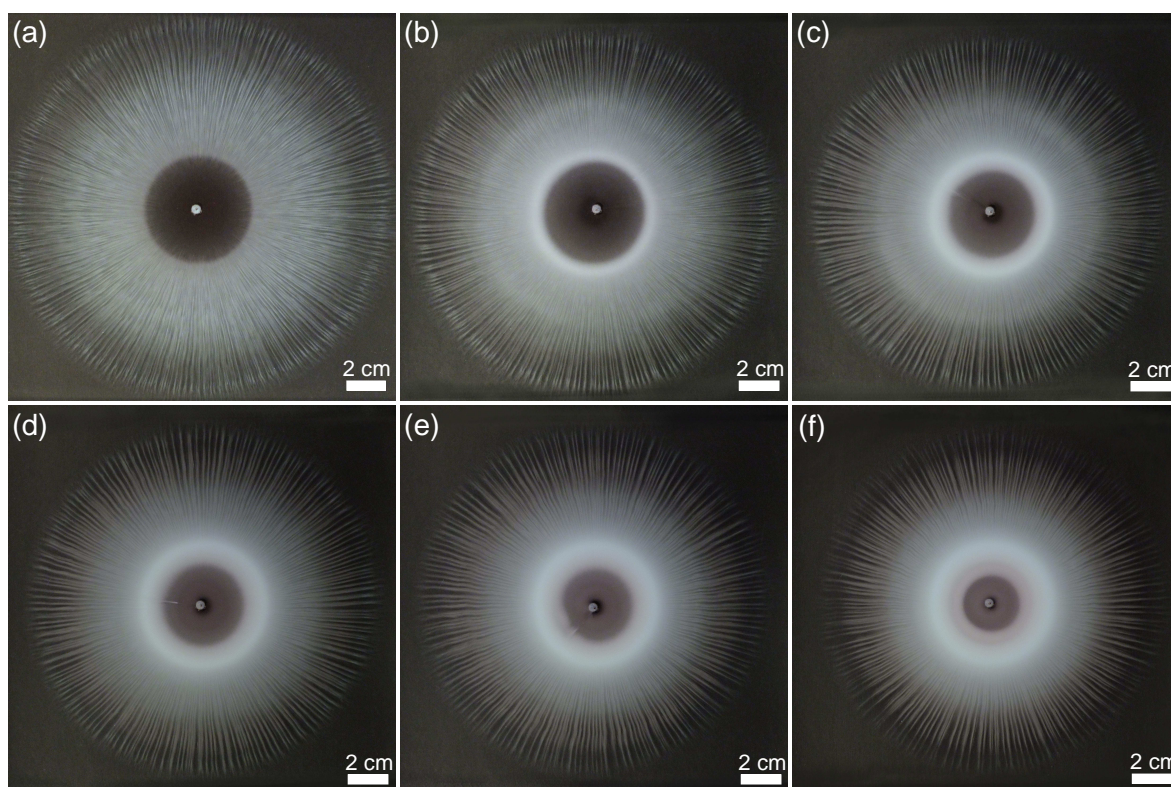
akkor kis mértékű növekedés tapasztalható a magasságértékeket tekintve. Korábban megállapítottam, hogy a szálas mintázat létrejöttét elősegíti az alkalmazott reaktánsoldatok közti sűrűségkülönbség, illetve az áramlás szerkezetkialakító hatását is azonosítottam a kobalt(II)-oxalát rendszerben. Az 1:1 arányban  $\text{Cu}^{2+}$ -t és  $\text{Co}^{2+}$ -t tartalmazó áramlásvezérelt rendszerben a két fémion által képzett oxalátcsapadék térben szeparálódik kisebb betáplálási sebesség esetén, továbbá az oxalátion koncentrációjának növelésével ez a térbeli szétválás fokozódik.

Végeztem olyan kísérletsorozatot is, melyben állandó fémionkoncentráció mellett az oxalátsó koncentrációjának változtatásának hatása által kialakuló csapadékmintázatot vizsgáltam és jellemeztem. Az oxalátion koncentrációját  $c = 0,05\text{--}0,10 \text{ mol/dm}^3$  közötti tartományban  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ -enként változtattam. Az 53. ábrán látható felvételek jól reprezentálják, hogy többféle színű és méretű csapadékgyűrű jelenik meg az oxalátsó koncentrációjának növelésével. Elérve a  $c_{Ox} = 0,08 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációt, 300 s elteltével leválik a közép-



13. táblázat. A mintázat jellemzésére szolgáló paraméterek, mint a csapadékmentes belső kör átmérője ( $d_b$ ), a csapadékgyűrű átmérője ( $d_k$ ), a körnegyedben mért szálak száma ( $N$ ) és a gravitációs áram átlagos magassága ( $\bar{h}$ ) különböző áramlási sebességeknél  $c_{Ox} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$  összetétel mellett  $t = 520 \text{ s}$  időpontban.

$Q / \text{ml/h}$	$c_{M^{2+}} / \text{mol/dm}^3$	$d_b / \text{mm}$	$d_k / \text{mm}$	$N / \text{db}$	$\bar{h} / \text{mm}$
2	0,4	$14 \pm 1,0$	$54 \pm 1,4$	-	0,127
	0,6	$16 \pm 0,4$	$81 \pm 2,0$	$38 \pm 3$	0,056
	0,8	$17 \pm 0,6$	$89 \pm 2,9$	$27 \pm 3$	0,047
11	0,4	$30 \pm 0,7$	$138 \pm 3,5$	$31 \pm 4$	0,106
	0,6	$35 \pm 0,5$	$162 \pm 6,5$	$32 \pm 2$	0,077
	0,8	$37 \pm 1,1$	$179 \pm 5,0$	$33 \pm 2$	0,063
19	0,4	$38 \pm 0,8$	$179 \pm 3,1$	$32 \pm 2$	0,110
	0,6	$44 \pm 1,1$	$206 \pm 6,2$	$38 \pm 2$	0,083
	0,8	$45 \pm 0,6$	$219 \pm 7,1$	$44 \pm 2$	0,073



53. ábra. A kialakuló mintázatok  $t = 480 \text{ s}$ -nál,  $Q = 19 \text{ ml/h}$ ,  $c_{Co} = 0,8 \text{ mol/dm}^3$ ,  $c_{Cu} = 0,8 \text{ mol/dm}^3$ ,  $c_{Ox} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$  (a),  $c_{Ox} = 0,06 \text{ mol/dm}^3$  (b),  $c_{Ox} = 0,07 \text{ mol/dm}^3$  (c),  $c_{Ox} = 0,08 \text{ mol/dm}^3$  (d),  $c_{Ox} = 0,09 \text{ mol/dm}^3$  (e),  $c_{Ox} = 0,10 \text{ mol/dm}^3$  (f) összetételnél.

pont körül egy újabb csapadék gyűrű, és így a csapadékmentes zóna kisebb lesz. Továbbá  $c_{Ox} = 0,07 \text{ mol/dm}^3$  felett már nem kék gyűrű jelenik meg belső gyűrűként, hanem rózsaszín, melyet egy kék sáv vált fel. A  $c_{Ox} = 0,10 \text{ mol/dm}^3$  oxalátkoncentráció esetében a rózsaszín gyűrűt egy kék gyűrű követi még a kék csapadékszóna előtt és ezeket követően alakul ki

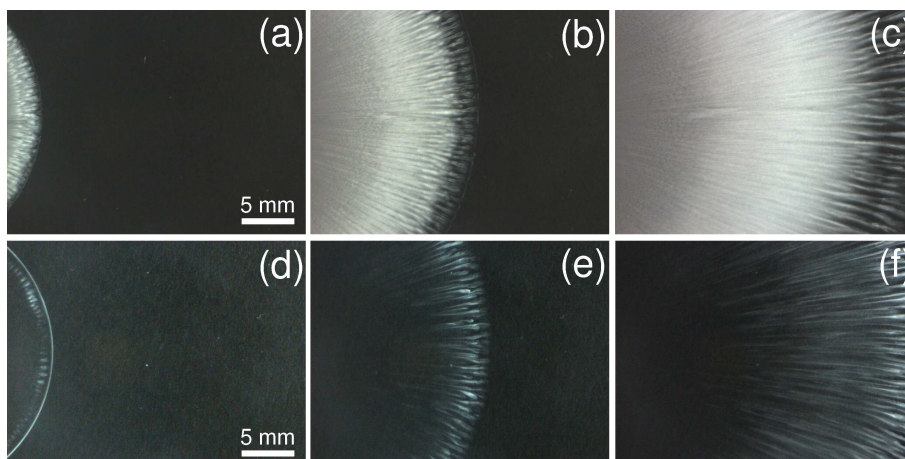
a rózsaszín szálak rész. A felvételek alapján meghatároztam a 14. táblázatban feltüntetett mennyiségi jellemzők értékeit. A belső csapadékmentes kör átmérőjét tekintve az csökken

14. táblázat. A mennyiségi jellemzők értékei úgy, mind csapadékmentes belső kör átmérő ( $d_b$ ), a csapadékgyűrű átmérő ( $d_k$ ), a körnegyedben mért szálak száma ( $N$ ) és a szálak közti távolság ( $l$ ),  $Q = 19$  ml/h áramlási sebességeknél, eltérő nátrium-oxalát koncentrációnál és állandó  $c_{M^{2+}} = 0,8$  mol/dm<sup>3</sup> összetétel mellett ( $t = 480$  s).

$c_{Ox}$ / mol/dm <sup>3</sup>	$d_b$ / mm	$d_k$ / mm	$d_r$ / mm	$N$ / db	$\bar{h}$ / mm
0,05	50±1	223±1	—	61±4	0,065
0,06	50±1	223±1	—	54±1	0,065
0,07	41±1	214±2	53±2	48±3	0,070
0,08	39±1	210±1	53±1	46±2	0,073
0,09	33±1	209±2	50±1	42±2	0,074
0,10	27±1	210±4	43±1	43±3	0,073

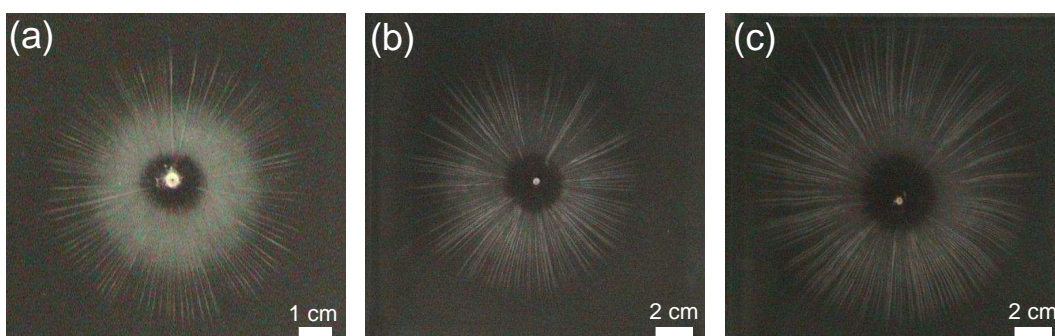
az oxalátion koncentrációjának csökkentésével, mely tendenciát követi a csapadékkorong átmérője is. Egy új, rózsaszín színű csapadékgyűrű azonosítható elérve a  $c_{Ox} = 0,07$  mol/dm<sup>3</sup> értéket. E gyűrű átmérője szintén csökkenő tendenciát mutat az egy körnegyedben meghatározott szálak számával egyetemben. A meghatározott gravitációs áram átlagos magasságértékeit tekintve elmondható, hogy az értékek növekedést mutatnak, mivel a növekvő anionkoncentrációval csökken a reaktánsoldatok közti sűrűségkülönbség, így az ebből származó közegmozgás szerkezetkialakító hatása is csökken adott fémion betáplálási sebesség mellett. Azonban meg kell jegyezni, hogy egy nagyságrenddel kisebbek az értékek a kobalt(II)-oxalát rendszerben meghatározott értékekhez képest, mely az oldatok közti kisebb mértékű sűrűségkülönbségnek tudható be. Azzal, hogy felére csökkentettem a nátrium-oxalát koncentrációját egyidejűleg 2,4%-al megnő a reaktánsoldatok közti sűrűségkülönbség. Ezen felül a gravitációs áram erőssége is nő azáltal, hogy az áramlás sebessége az edény alján nő és az áram vékonyabb és gyorsabb keveredést idéz elő. Ennek hatására jön létre a szálakból álló szerkezet, melynek időbeli kifejlődését mutatja az 54. ábra két összetétel esetében.

A következő kísérletsorozatban a csapadékmintázat mennyiségi leírását  $c_{Cu}$  és  $c_{Co}$  1:2, majd 2:1 fémionarány alkalmazása mellett végeztem el különböző ( $Q = 19$  ml/h, 11 ml/h, 2 ml/h) térfogatáramlási sebességek mellett. Az 55. ábra (a) képein a nagyobb kobaltionkoncentráció során kapott csapadékmintázatok láthatók. A legkisebb ( $Q = 2$  ml/h) betáplálási sebesség esetén a csapadék két részre, egy kék gyűrűre és egy külső halvány rózsaszín szálak zónára különül el. Nagyobb betáplálási sebesség mellett a csapadék halvány rózsaszínű szálakból áll, melyek eredésénél a szálak között csapadékleválás tapasztalható, de csapadékgyűrű nem azonosítható, lásd az 55. ábra (b) és (c) képén. A belső csapadékmentes kör átmérője és a csapadékkorong átmérője egyaránt nő a betáplálási sebesség növelésével, illetve az egy körnegyedben számolt csapadékszálak száma is kismértékű növekedést mutat (lásd a 15. táblázat). Amint megnöveltem 2 ml/h-ról 11 ml/h-ra az áramlási sebességet, a



54. ábra. A szálcsapadékmintázat kialakulása, mely követi a gravitációs áram rajzolását. A rögzített felvételek időpontjai (a) és (d)  $t = 15$  s, (b) és (e)  $t = 45$  s, (c) és (f)  $t = 90$  s. Az alkalmazott reaktánsösszetétel (a-c)  $c_{Ox} = 0,05$  mol/dm<sup>3</sup>, (d-f)  $c_{Ox} = 0,1$  mol/dm<sup>3</sup>,  $c_{M^{2+}} = 0,8$  mol/dm<sup>3</sup>, és  $Q = 20$  ml/h a térfogatáramlási sebesség.

gravitációs áram átlagos magassága egy nagyságrenddel nőtt. Megállapítható, hogy a magasabb áramlási sebesség kedvez a csapadék nagy méretű kifejlődésének és minél szálásabb szerkezetének kialakulásában.



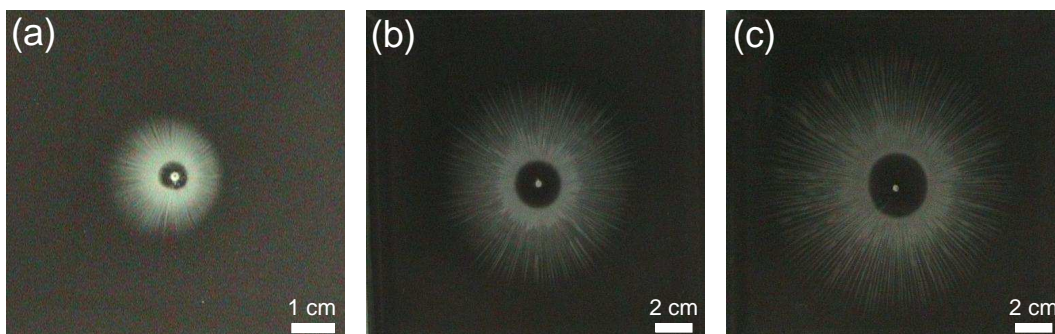
55. ábra. A kialakuló mintázat réz-kobalt 1:2 aránynál. A reaktánsösszetétel  $c_{Cu} = 0,3$  mol/dm<sup>3</sup>,  $c_{Co} = 0,6$  mol/dm<sup>3</sup>,  $c_{Ox} = 0,05$  mol/dm<sup>3</sup>,  $Q = 19$  ml/h (a), 11 ml/h (b), 2 ml/h (c) térfogatáramlási sebességeknél,  $t = 520$  s.

15. táblázat. Réz-kobalt 1:2 aránynál a csapadékmentes belső kör átmérője ( $d_b$ ), a csapadékgyűrű átmérője ( $d_k$ ), a körnegyedben mért szálak száma ( $N$ ), és a gravitációs áram átlagos magassága ( $\bar{h}$ ) különböző áramlási sebességeknél,  $c_{Cu} = 0,3$  mol/dm<sup>3</sup>,  $c_{Co} = 0,6$  mol/dm<sup>3</sup>,  $c_{Ox} = 0,05$  mol/dm<sup>3</sup> összetétel mellett,  $t = 520$  s.

$Q$ / ml/h	$d_b$ / mm	$d_k$ / mm	$N$ / db	$\bar{h}$ / mm
2	$16,1 \pm 0,1$	$71,5 \pm 1,7$	$28 \pm 2$	0,072
11	$33,7 \pm 0,9$	$139,2 \pm 0,9$	$28 \pm 3$	0,104
19	$42,3 \pm 1,1$	$173,9 \pm 0,9$	$33 \pm 2$	0,116



A következőkben pedig a  $c_{Cu}:c_{Co} = 2:1$  arányú oldatelegyet áramoltattam adott összetételű nátrium-oxalát-oldatba. Az 56. ábrán látható, hogy a képződött csapadékmintázatok kék szálakból állnak, függetlenül az alkalmazott áramlási sebességtől. Jellemző mindegyikre, hogy a csapadékmentes kör körül a szálak szerkezetek között kék színű csapadékleválás tapasztalható. A 16. táblázatban összefoglalt mért mennyiségi jellemzőkről elmondható, hogy a tendencia az eddigiekben megállapítottéhoz hasonló. A belső csapadékmentes kör és csapadék zóna átmérője, valamint a szálak száma az áramlási sebesség emelésével nő, és a gravitációs áram átlagos magassága szintén nő az áramlás fokozásával.



56. ábra. Réz -kobalt 2:1 aránynál a csapadékmentes belső kör átmérője ( $d_b$ ), a csapadékgyűrű átmérője ( $d_k$ ), a körnegyedben mért szálak száma ( $N$ ), és a gravitációs áram átlagos magassága ( $\bar{h}$ ) különböző áramlási sebességeknél  $c_{Cu} = 0,6 \text{ mol/dm}^3$ ,  $c_{Co} = 0,3 \text{ mol/dm}^3$ ,  $c_{Ox} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$  összetétel mellett,  $t = 520 \text{ s}$ .

16. táblázat. Réz-kobalt 2:1 aránynál a csapadékmentes belső kör átmérője ( $d_b$ ), a csapadékgyűrű átmérője ( $d_k$ ), a körnegyedben mért szálak száma ( $N$ ), és a gravitációs áram átlagos magassága ( $\bar{h}$ ) különböző áramlási sebességeknél,  $c_{Cu} = 0,6 \text{ mol/dm}^3$ ,  $c_{Co} = 0,3 \text{ mol/dm}^3$ ,  $c_{Ox} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$  összetétel mellett,  $t = 520 \text{ s}$ .

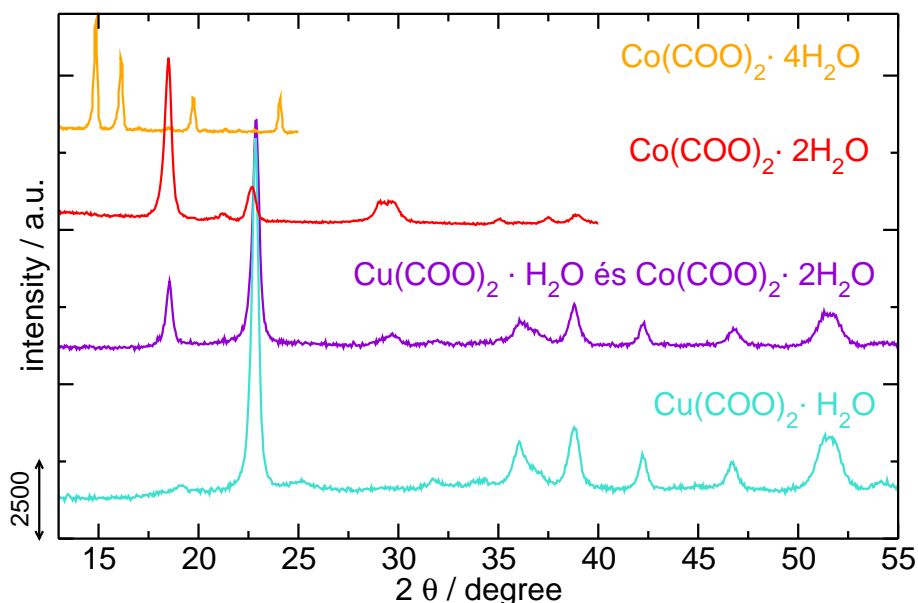
$Q / \text{ml/h}$	$d_b / \text{mm}$	$d_k / \text{mm}$	$N / db$	$\bar{h} / \text{mm}$
2	$13,3 \pm 0,5$	$56,2 \pm 1,2$	$16 \pm 1$	0,117
11	$29,1 \pm 0,9$	$128,6 \pm 5,1$	$27 \pm 1$	0,122
19	$39,1 \pm 0,9$	$160,4 \pm 5,4$	$35 \pm 2$	0,136

### 8.3.3. A réz(II)-kobalt(II)-oxalát csapadék összetétele és mikroszerkezete

Az eredmények alapján a csapadék térbeli szeparációja az oxalátsó koncentrációjának növelésével egyre markánsabb, ezért célom volt a csapadék mikroszerkezetének jellemzése elektronmikroszkópos felvételek segítségével. A kristálmorfológiát két alkalmazott  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  koncentráció ( $c = 0,05 \text{ mol/dm}^3$  és  $0,10 \text{ mol/dm}^3$ ) esetében vizsgáltam. A kristályok összetételét réz és kobalt elemeloszlás tekintetében pedig energiadiszperzív spektrometriával határoztuk meg. A vegyes fémiontartalmú rendszerben a szilárd csapadék kémiai összetételét röntgendiffraktometriával vizsgáltuk. Ebben a rendszerben a kobalt(II)-oxalát szintén a

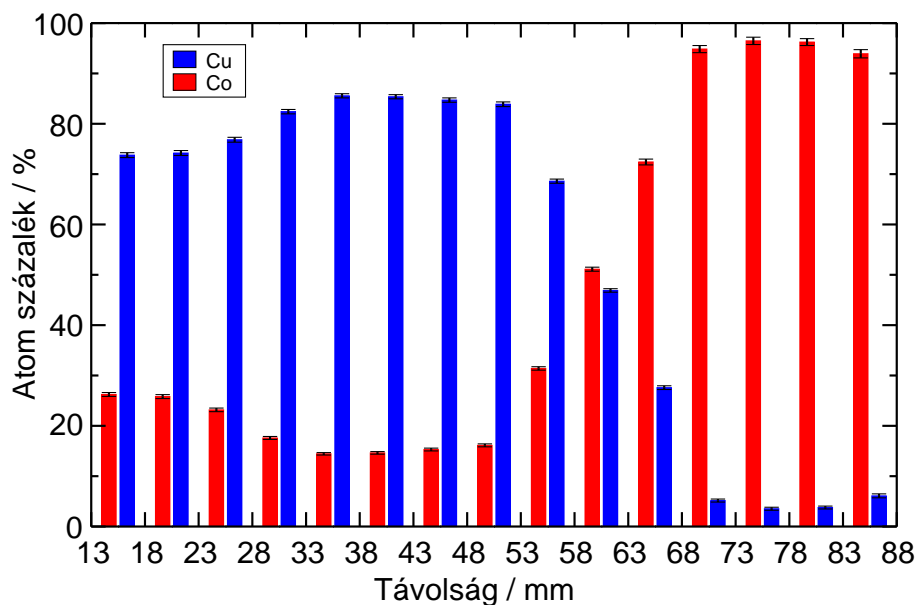


négy kristályvíztartalmú formában képződik és azonosítható (lásd az 57. ábrán narancssárga görbe). Összhangban a korábbi megfigyelésekkel a csapadék idővel átalakul a stabil két kris-



57. ábra. Az áramlásvezérelt rendszerben előállított csapadékok röntgendiffraktogramjai. A vegyes rendszerben képződött négy kristályvizet kobalt(II)-oxalát (JCPDS-azonosító: 00-037-0534) (narancs görbe) és a stabil dihidrát forma (JCPDS-azonosító: 00-048-1068) (piros görbe). Referenciaként előállított réz(II)-oxalát csapadék (JCPDS-azonosító: 210-297) (kék görbe). A vegyes rendszerben képződött csapadék kék színű része (lila görbe). ( $c_{M^{2+}} = 0,8 \text{ mol/dm}^3$ ,  $Q = 20 \text{ ml/h}$ ).

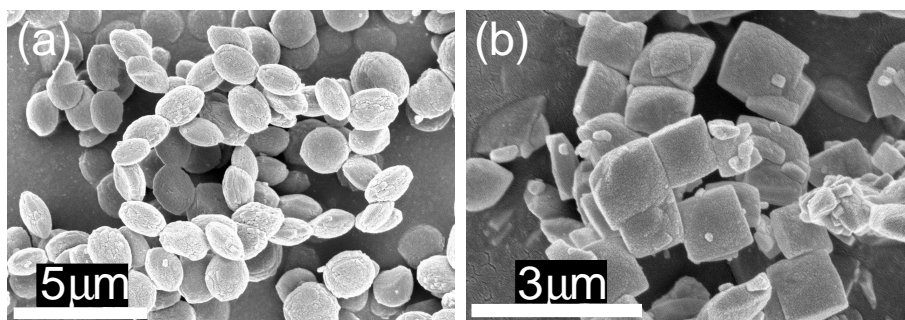
tályvizet tartalmazó formába (lásd az 57. ábrán piros görbe), melyet szintén színváltás kísért. Referenciaként szintetizálásra került azonos körülmények mellett az áramlásvezérelt rendszer segítségével tisztán réz(II)-oxalát csapadék, mely diffraktogramját az 57. ábrán világos kékkel jelöltem. A belső kék zónából vett minta diffraktogramja egyértelműen tükrözte, hogy az összetétel száraz mintára vonatkozóan vegyesen réz(II)-oxalát monohidrát és kobalt(II)-oxalát dihidrát (lásd az 57. ábrán lila görbe). Megállapítható, hogy az áramlásvezérelt vegyes rendszerben is a termodinamikailag instabil  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  forma szintetizálható, mint a tisztán kobalt(II)-oxalát rendszerben. Ezen felül röntgenfluoreszcencia analízis segítségével kimutattuk a réz és kobalt elemek radiális eloszlását a csapadékmintázaton belül. Az XRF analízis eredménye alapján, mely az 58. ábrán kerül prezentálásra, a csapadékmentes kört körülölelő kék zóna 85% réz atomot tartalmaz. Az átmeneti zónában 58 mm-re a középponttól a réz és kobalt elemarány eléri az egyet. Ezt követően a kobalt kerül feleslegbe, melyet jól tükröz a mikroszerkezet változása is. A szálak hegyénél 96% kobalttartalom volt mérhető, a rézionok kiürülnek az edény alján, ahogyan nőtt a csapadékmintázat. A rézfeldúsulás a beáramoltatás közelében azzal magyarázható, hogy a réz(II)-oxalát csapadék kisebb oldhatósági szorzattal rendelkezik, így a rendszerből hamarabb leválik. Ennek következtében a rézionok mennyisége egyre kisebb lesz sugárirányban kifelé haladva, ezzel teret engedve a



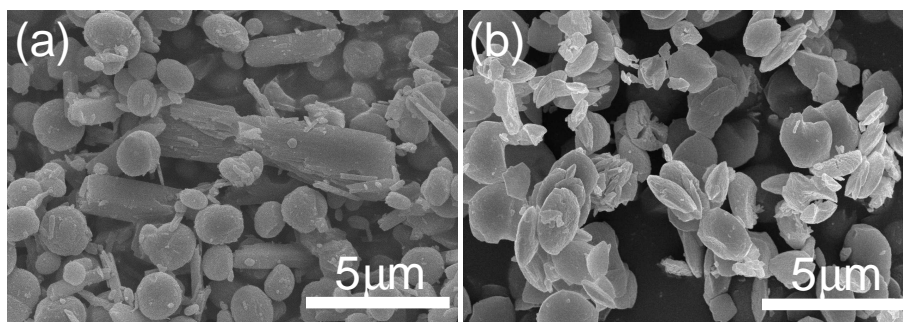
58. ábra. A réz és kobalt sugármenti elemeloszlása. A reaktánsösszetétel  $c_{Ox} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ ,  $c_{M^{2+}} = 0,8 \text{ mol/dm}^3$ , az áramlási sebesség  $Q = 20 \text{ ml/h}$ .

kobalt(II)-oxalát csapadék képződésének.

Az áramlásvezérelt szintézis referencia rendszerének tekintett jól kevert rendszerben  $c_{Ox} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  és  $c_{Cu} = 0,8 \text{ mol/dm}^3$  összetételű oldatokat reagáltatva pár másodpercen belül a réz(II)-oxalát csapadék leválása következik be, mely szilárd anyagot tojás alakú kristályok jellemeznek  $\sim 1\text{--}2 \mu\text{m}$ -es átmérővel (lásd az 59. (a) ábrát). Abban az esetben, ha kisebb oxalátkoncentrációt alkalmaztam ( $c_{Ox} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ ) hasonló átmérőjű, de négyszögletes kristályok figyelhetők meg az 59. (b) ábrán. A 49. (a) ábrán bemutatott a 2:1 arányban fémiont és oxalátiont tartalmazó jól kevert rendszerben a réz(II)-oxalát képződött nagyobb arányban és a mikroszerkezetben  $1,5\text{--}2 \mu\text{m}$  átmérőjű gömbök dominálnak és elszórtan láthatók kobalt(II)-oxalát téglatestek is. A 60. (a) ábrán a gömbszerű réz(II)-oxalát és hasáb alakú kobalt(II)-oxalát kristályok figyelhetők meg. Az áramlásvezérelt rendszer reaktánsösszeté-



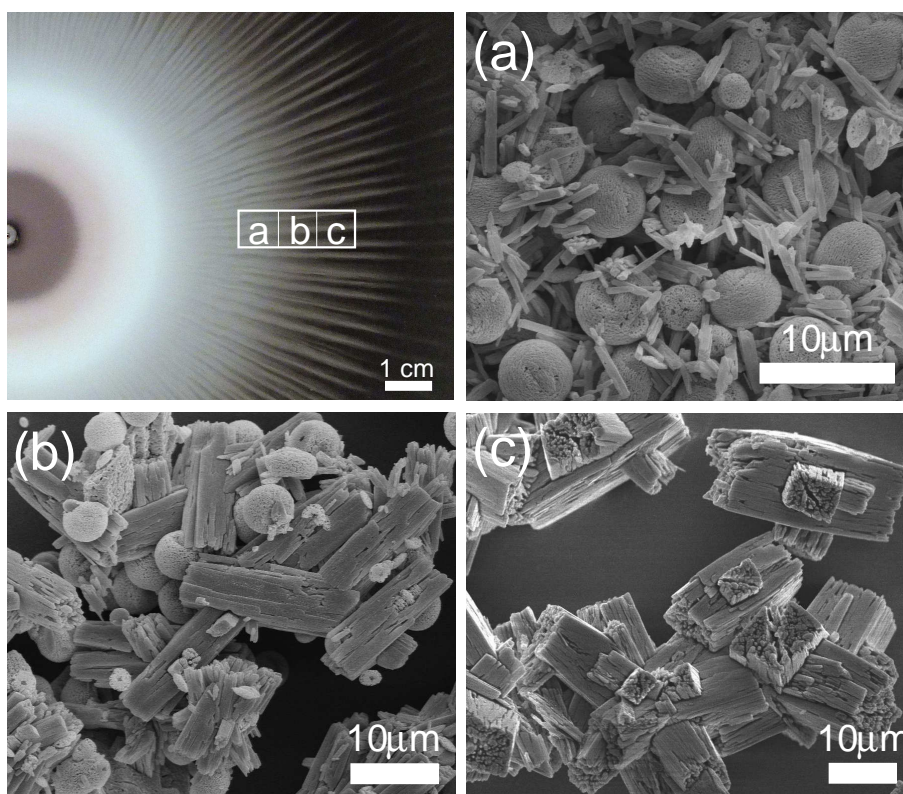
59. ábra. A jól kevert referencia rendszerben képződött réz(II)-oxalát kristályok SEM felvételei. A reaktánsösszetétel (a)  $c_{Ox} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  és  $c_{Cu} = 0,8 \text{ mol/dm}^3$ , (b) esetében kisebb oxalátkoncentráció mellett,  $c_{Ox} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ ,  $r = 400 \text{ rpm}$ ,  $t = 20 \text{ min}$ .



60. ábra. A jól kevert referencia rendszerben képződött kristályok SEM felvételei. A reak-tánsösszetétel  $c_{Ox} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ ,  $c_{M^{2+}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  (a), és fémion felesleg alkalmazásával  $c_{M^{2+}} = 0,8 \text{ mol/dm}^3$  (b). Mindkét esetben  $r = 400 \text{ rpm}$ ,  $t = 20 \text{ min}$ .

telét alapul véve nyolcszoros fémion felesleg alkalmazása esetén kizárólag a réz(II)-oxalát csapadék válik le, összhangban az egyensúlyi számítások eredményével. A csapadék apró korong mikroszerkezettel rendelkezik ahogyan a 60. (b) ábra mutatja.

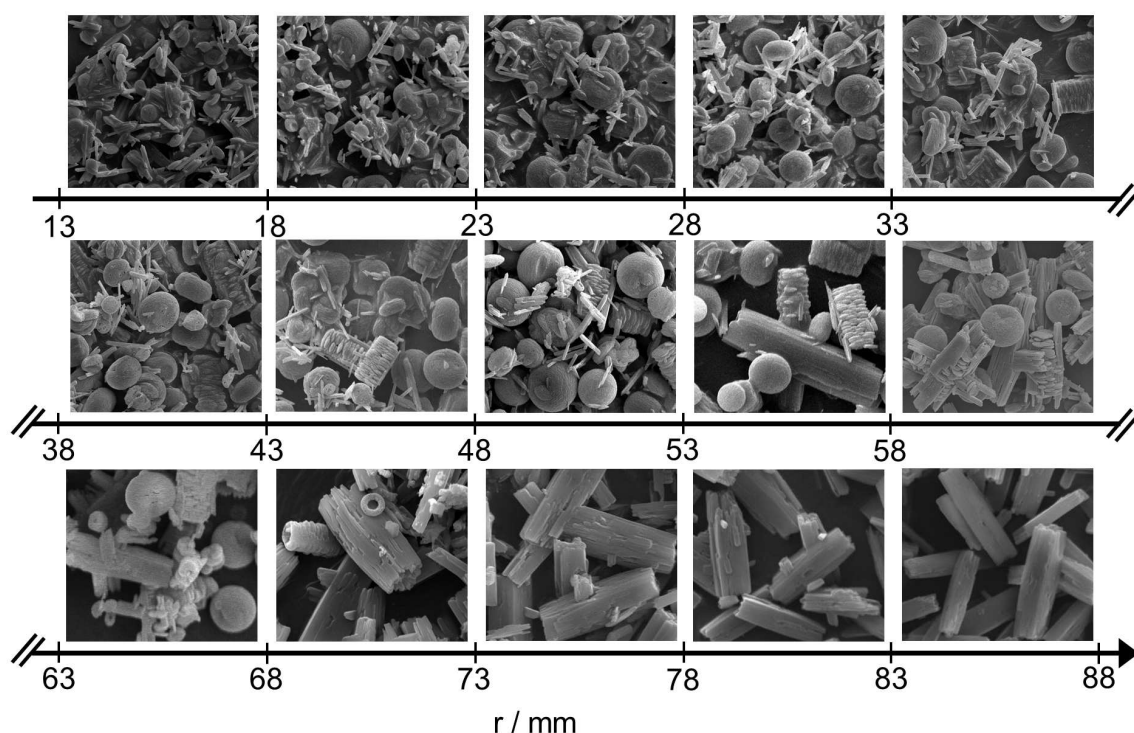
Az áramlásvezérelt rendszer esetében a beáramoltatáshoz közel eső belső kékes zónában döntő többségben  $\sim 5 \mu\text{m}$  átmérőjű érdes felületű réz(II)-oxalát gömb kristályok találhatók. Ahogyan a 61. (a) ábra mutatja a gömbök mellett  $\sim 5 \mu\text{m}$  hosszú tűalakú struktúrák is jelen



61. ábra. A jellemző kristályalakok SEM felvételei a jelölt zónákban (a,b,c) az áramlás-vezérelt réz(II)-kobalt(II)-oxalát rendszerben. Kísérleti körülmények:  $c_{M^{2+}} = 0,8 \text{ mol/dm}^3$ ,  $c_{Ox} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  és  $Q = 20 \text{ ml/h}$ ,  $t = 480 \text{ s}$ .

vannak  $c_{Ox} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  oldat alkalmazása esetén. A csapadékszálak mentén sugárirányban kifelé haladva változatos kristályok figyelhetők meg összhangban a csapadék színének változásával. A kék színű térrészt elhagyva a réz(II)-oxalát gömbök mellett a kobalt(II)-oxalát megjelenési formája dominál, 20–25  $\mu\text{m}$  hosszú hasáb alakú kristályok formájában (lásd a 61. (b–c) ábrákat). A halvány rózsaszín szálakat alkotó kobalt(II)-oxalát kristályok alakja jelentősen eltér a tisztán kobaltionokat tartalmazó áramlásvezérelt rendszerben előállított szferolit struktúrától. Összehasonlítva a kristályok méretét és alakját a jól kevert referencia rendszerhez képest elmondható, hogy a térbeli koncentrációgradiens jelenlétében nagyobb kristályok kialakulására nyílik lehetőség.

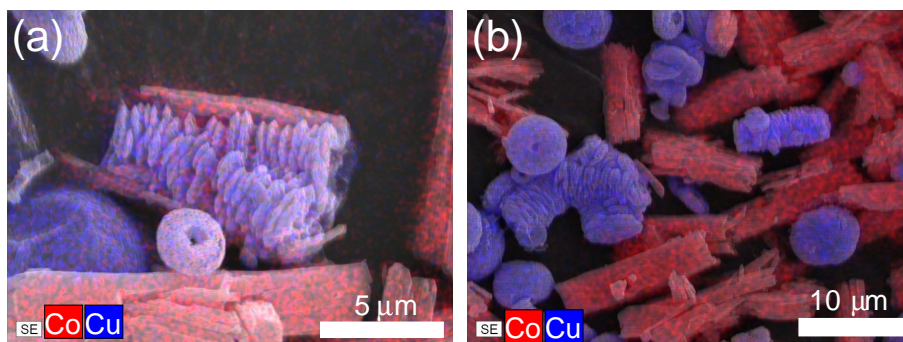
Amennyiben a réz-szulfát és kobalt-nitrát 1:1 arányú homogén oldatelegyét áramoltatjuk kisebb koncentrációjú nátrium-oxalát-oldatba ( $c_{Ox} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ ) nem azonosítható szín alapján a fém-oxalátok térbeli szeparációja (lásd az 53. ábra (a) kép). A szálakból álló csapadékot alkotó szilárd részecskék mikroszerkezete igen változatos a belső csapadékmentes körtől a szálak hegyéig haladva. Ezen kiválasztott összetételnél részletesen megvizsgáltuk a csapadék sugárirányú kristálymorfológiáját és energiadiszipperzív röntgenanalízis segítségével meghatároztuk, hogy a jellemző alakú részecskéket mely fém-oxalát alkotja (lásd a 62. ábrát). A pásztázott területről öntapadós szénszalag segítségével lenyomatot vettem, amely



62. ábra. Adott sugár mentén készült elektronmikroszkópos felvételek a kristálymorfológiáról a fémionok beáramoltatásának középpontjától mért távolság ( $r$ ) függvényében. A reakcióösszetétel  $c_{Ox} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ ,  $c_{M^{2+}} = 0,8 \text{ mol/dm}^3$ , az áramlási sebesség  $Q = 20 \text{ ml/h}$ . A képek szélessége 24,5  $\mu\text{m}$ .



alapján a SEM felvételeket elkészítettük. A beáramoltatás középpontjától 13 mm távolságtól kezdődő csapadékzónában, mely magas réztartalommal bír, gömb alakú kristályok azonosíthatók nagyobb mennyiségben az elektronmikroszkópos felvételeken. Emellett vékony pálca alakú kristályok is jelen vannak, melyek az elemanalízis szerint kobalt tartalmú struktúrák. Követve a 62. ábrát, az 53 mm-től 78 mm-ig tartó szakaszon, az úgynevezett átmeneti zónában  $\sim 5 \mu\text{m}$  hosszú összetett szerkezettel rendelkező egyedi kristályokat találhatunk, mely réztartalmú korongokból áll kobalttartalmú borítással (lásd a 63. (a) kép). Az átmeneti zónától távolodva a 63. (b) képen felfedezhető tobozszerű morfológiával a réz(II)-oxalát a gömbök mellett. A szálak végén pedig a vékony hasáb alakzatok figyelhetők meg  $\sim 10 \mu\text{m}$ -es



63. ábra. Az elektronmikroszkópos felvételek és EDS elemtérképek együttes ábrázolása a kristályokról, mely az  $r = 58\text{-}68 \text{ mm}$  közti zónában készült. A reaktánsösszetétel  $c_{\text{Ox}} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ ,  $c_{\text{M}^{2+}} = 0,8 \text{ mol/dm}^3$ , az áramlási sebesség  $Q = 20 \text{ ml/h}$ . A képek szélessége  $24,5 \mu\text{m}$ .

hosszal, melyek összetételük alapján kobalttartalmú részecskék (lásd a 62. ábrát). Megállapítottam, hogy kisebb oxalátsó koncentráció mellett új, összetételében heterogén polimorf kristályok képződnek az áramlásvezérelt rendszerben, melynek háttérében az egyensúlytól távoli mikrokörnyezetet biztosító közegmozgás áll.

## 9. Összefoglalás

A környezetünkben számos példát találhatunk csapadékképződésen alapuló mintázatképződésre, melyek közül a legszembetűnőbb a kőzeteké és ásványoké. A heterogén kémiai rendszerek mintázatképződési példái közé tartoznak a csapadékképződéssel járó reakció és a diffúzió kölcsönhatása révén létrejövő csíkos Liesegang-szerkezetek, illetve megfigyelhető a közegmozgás és az ozmotikus nyomás hatására függőleges csőszerű alakzatok vagy vízszintesen terjedő csapadékok keletkezése a sűrűségviszonyok függvényében. Homogén kémiai rendszerekben is létrehozhatunk az egymással reagáló és diffundáló anyagok különleges alakzatokat, mozgó kémiai mintázatokat. A reakció-diffúzió rendszerekben kialakuló mintázatok fontossága abban rejlik, hogy számos tudományterületen magyaráznak jelenségeket és szerkezeteket a mintázatképződésre kialakított modellekkel. A biológiai rendszerekben a nem egyensúlyi állapotok és a reakció-transzport folyamatok jelentős szerepet játszanak, ezért fontos egy jól kontrollált modell rendszerben tanulmányozni az egyensúlytól távoli folyamatokat. Közös tulajdonsága ezeknek a mintázatoknak az instabil határfelület, mely elágazó formákat eredményez az egyébként szabályos, például kör alakú minták helyett. Autokatalitikus frontreakciókban a sík frontra merőlegesen létrejövő koncentrációgradiens következtében stabilitásvesztés alakulhat ki, melynek következtében időben és térben változó mintázat, cellás szerkezet figyelhető meg. E stabilitásvesztést okozhatja a közegmozgás és/vagy a komponensek eltérő diffúziósebessége.

Doktori munkámban egyik feladatom volt az autokatalitikus klorition-tetratationation frontreakció zselatinban történő lejátszódása során kialakuló mintázatok tanulmányozása. Az említett autokatalitikus rendszerben kutatócsoportunk már vizsgálta a laterális instabilitás, nevezetesen a diffúzív instabilitás jelenségét pH-érzékeny poliakrilamid gél, mint reakcióközeg alkalmazásával. A hidrogél kiindulási metakrilát monomer tartalmát változtatták, mely képes immobilizálni a reakcióban az autokatalizátort a karboxilátartalma révén [26]. A kísérleteinkben a frontinstabilitás létrehozásához a szintén karboxilátcsoportokat tartalmazó zselatin hidrogélt alkalmaztam, és a mozgó reakciófront láthatóvá tételéhez brómfenolkék indikátort használtam. Feltérképeztem, hogy az összetétel és a hőmérséklet változtatása milyen mintázatokat eredményez. Megállapítottam, hogy 17 °C hőmérséklet alkalmazásával érhető el a szol-gél átalakulás a reaktáns és a termék oldal között, mely szintén hatást gyakorolhat a kialakult szerkezetekre a fellépő közegmozgás révén. Amennyiben 2,5 m/V% volt az alkalmazott zselatin összetétele, mely 22 mM karboxilátmennyiségnek felel meg, a kezdeti síkfront alakja nem változott, stabilitását megőrizte. Növelve a reakcióközeg karboxilátmennyiségét  $[-\text{COO}^-] = 24 \text{ mM}$ -ra, cellás szerkezetet figyeltem meg. Összehasonlítva a sík alakként indított 21 mM metakriláttartalmú poliakrilamid gélben végzett kísérletekkel a mintázat hullámhossza  $\sim 1 \text{ cm}$ , mely megegyezik a zselatin közeg esetében ( $[-\text{COO}^-] = 24 \text{ mM}$ ) tapasztaltakkal [26]. Különbség abban mutatkozik, hogy zselatin alkalmazása esetén 22 mM karboxiláttartalom mellett a reakciófront megőrzi sík alakját.

Megállapítottam, hogy a két alkalmazott hőmérsékleten (4 °C és 17 °C) egyaránt képes a cellás szerkezet kifejlődni adott karboxilátkoncentráció felett, így e paraméter nincs hatással a mintázatképződésre. Célul tűztem ki a kizárólag diffúzióval történő kölcsönhatás révén kialakuló tranziens reakció-diffúzió frontok gyors csapadékképződéssel való csatolását. Kiválasztottam egy olyan csapadékképzési reakciót, mely kizárólag az egyik termékkel (jelen esetben a szulfáttal) lép reakcióba, ezért bárium-nitrátot adtam a kezdeti reaktánskeletéhez. A csatolt reakció eredményeképpen fehér színű bárium-szulfát csapadék leválása figyelhető meg a front mögött, valamint egy nem homogén eloszlású csapadékszóna alakul ki, melyet szűk csapadékmentes hasadékokkal szabdaltnak cellás szerkezet jellemez egy bizonyos karboxilátkoncentráció felett ( $[-\text{COO}^-] = 24 \text{ mM}$ ). A csapadék megjelenésével egyidőben a kialakult mintázat rögzítetté válik a haladó reakciófront mögött. A megfigyelt mintázatképződés folyamata abban tér el a csapadékmentes kísérletek esetében tapasztaltaktól, hogy a reakciófront mögött nem homogén koncentrációeloszlás jön létre. A csapadékképződés felerősítette a laterális instabilitás kialakulásában szerepet játszó perturbációkat, ezáltal a hidrogénionban szegény térrészekből csapadékmentes zónák jönnek létre, melyek szélessége a zselatin összetételétől függ. Ezen zónák reaktánsionoktól mentes térrészeket jelentenek. A gravitációs térrel párhuzamosan a konvekció hatása felerősödik, mely újfajta instabilitást eredményezhet. A rendszer hidrodinamikai stabilitása függ a reakciófront irányultságától is. Ennek vizsgálatára két kiválasztott zselatinösszetételnél (2,5 és 2,7 m/V%) és adott hőmérsékleten (17 °C) hajtottam végre a kísérleteket függőleges helyzetben lefelé és felfelé indított, bárium-szulfát csapadékképzéssel csatolt reakciókban. A 2,5 m/V% összetételű zselatin alkalmazása során a síkfront megőrizte stabilitását mindkét irányban végrehajtva a kísérletet. Ez azt jelenti, hogy a konvekció nem elég erős ahhoz, hogy kialakulhasson cellás mintázat az adott szélességnél. A 2,7 m/V% összetételű zselatin esetén egyértelműen nagy amplitúdójú, tehát mély völgyekkel szabdaltnak állandó mintázat képződik, mely kísérleti bizonyítéka a diffúzív instabilitás jelenségének. Egyértelműen kimutatható a diffúzív instabilitás közreműködése a cellás szerkezet kialakításában azáltal, hogy konvekciómentes közegben lecsökkentettem az autokatalizátor fluxusát a többi komponenséhez képest, melyet a mátrixként alkalmazott zselatinban lévő karboxilátcsoportokkal történő immobilizálással értem el [25,26]. Egyszerű modellszámítások során a kísérleti tapasztalatokkal összehangolva csak a diffúziót vettem figyelembe, eltekintve a közegmozgástól. Feltételeztem, hogy a reakció során képződött szulfátion teljes mennyisége csapadékként levált a rendszerben. Megállapítottam, hogy a komponensek fluxusbeli különbsége vezérli a kialakuló mintázatot, hiszen a megkötés mértékének és a bárium-szulfát csapadék figyelembevételével jó egyezést tapasztaltam a kísérleti eredményekkel. A különbség is jól látható a tranziens mintázathoz képest, ugyanis a csapadékképződés hatására a terjedő front mögött a termékek koncentrációja nem homogén eloszlású. A cellák felhasadnak és mély, időben állandó csapadékmentes völgyek alakulnak ki.

Munkám másik felében célul tűztem ki a csoportunkban már korábban vizsgált réz(II)-

oxalát rendszerben tapasztalt csapadékmintázatot kialakító erők azonosítását követően más, hasonló komplexképződési folyamatokkal leírható rendszerben létrehozni a különleges mintázatot. Az átmenetifém-oxalát ásványok széles körben megtalálhatóak a természetben is és ipari szempontból is széleskörű a felhasználásuk, például prekursor vegyületei az átmenetifém-oxidoknak, melyek fontos katalizátorok, katódanyagok lítium-ion akkumulátorokban. Ezáltal az átmenetifém-oxalátok morfológia-kontrollált szintéziseinek fejlesztései a kutatások középpontjában helyeződtek. A kísérletek során, a reakcióedény alján közepén levő vékony furaton keresztül alulról áramoltattam kobalt-nitrát-oldatot, vagy réz-szulfát és kobalt-nitrát 1:1, 2:1, 1:2 arányú elegyét perisztaltikus pumpa segítségével a nátrium-oxalát-oldatot tartalmazó edénybe. Az áramoltatás eredményeként az áramlás helyétől sugárirányban megjelenik a fém-oxalát csapadék, mely túszerűen terjed a reakcióedény alján a reaktáns oldatok közti sűrűségkülönbség miatt, és a kialakuló gravitációs áram alakját követi a csapadék. A mintázat egy csapadékmentes körről indul, mely a lassú csapadékképződésnek tudható be, majd a túszerkezet alján egy vékony csapadékgyűrű keletkezik. Jól kevert rendszerben is előállítottam a csapadékokat annak céljából, hogy összehasonlítani alapul szolgáljanak az áramlásvezérelt rendszerben képződött oxalátoknak. A csapadékok összetételét termogravimetriás méréssel és röntgendiffraktometriával, míg a mikrostruktúráját pásztázó elektronmikroszkóppal állapítottam meg. Az egyedi részecskék elemösszetételét a mikroszkóphoz csatolt RÖN-TEC energiadiszperzív röntgenanalizálóval határoztam meg.

A szintetizált kobalt(II)-oxalát csapadék különlegessége abban rejlik, hogy a nagyobb sűrűségű kobalt-nitrát-oldat beáramlásának hatására vízszintesen, az edény alján növekvő és szimmetrikus, sugárirányú túszerű képződmények jönnek létre. A jellegzetes mintázat szerkezete függ a kémiai összetételtől, az oldat betáplálásának sebességétől és az oldatok közötti sűrűségkülönbségtől. A csapadékleválás nem pillanatszerű, így egy megadott távolságra a beáramoltatás helyétől kialakul egy rózsaszín csapadékmentes kör. A nátrium-oxalát-oldat összetételétől függően csapadék jelenik meg a túszerű struktúrák között is. Az eredményekből megállapítottam, hogy a csak kobalt(II)-oxalát rendszerben kialakuló csapadék mintázata hasonló a réz(II)-oxalát szálas szerkezetéhez. Továbbá kísérleteink igazolják, hogy – a kémiai összetétel mellett – az áramlásnak van kulcsfontosságú szerepe a szálas mintázat kialakulásában. A jelenség hátterében az áll, hogy a nagyobb sűrűségű betáplált oldat az edény aljára süllyed és a kezdetben egy helyben álló oxalátoldatot felfelé irányuló áramlásra készíti eredményezve egy konvekciós gyűrűt, mely felelős a két komponens helyi keveredéséért. A csapadékleválás helyileg a gravitációs áram peremén történik, a kolloid részecskék a fordított irányú árammal kerülnek vissza és a fázisszeparáció a gravitációs áram örvénye mögött következik be egy szűk térrészben, ahol lefelé és felfelé irányuló áramlatok váltakoznak. A keletkező csapadék a gravitációs áram haladási irányára merőlegesen a lefelé áramló zónákban fog lerakódni és a felfelé áramló térrészben csapadékmentes zóna alakul ki, ezzel kialakítva az elkülönült szálaból álló csapadékmintázatot [93]. A reakciót lassú csapadékleválás jellemzi, ezáltal a göcképződés és a kristálynövekedés is lassú, mely hozzájárul a jól elkülö-



nült szálakból álló mintázat előállításához. Az egyensúlyi koncentrációeloszlás számítások segítségével bemutattuk, hogy a kísérleteknél alkalmazott pH mellett csak az oxalátcsapadék leválása várható, hiszen a hidroxid csapadék  $\text{pH} = 6,72$  felett képződik.

A termogravimetriás mérésekből megállapítottam, hogy a kobalt(II)-oxalát csapadék összetétele  $\text{Co}(\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , mely független a koncentrációgradiens fellépésétől. Röntgendiffrakciós méréssel pedig meghatároztam az előállított polikristályos kobalt(II)-oxalát hidrát formáját. Ez utóbbi két mérési módszer bizonyította a kevésbé ismert kobalt(II)-oxalát tetrahidrát forma képződését. Az elektronmikroszkópos felvételek során nyert információk alapján elmondhatjuk, hogy a mikroszerkezetek jelentősen eltérnek egymástól, ha összehasonlítjuk a jól kevert, illetve az áramlásvezérelt rendszerben képződött kristályokat. A jól kevert referencia rendszer esetén térbeli koncentrációgradiens nem lép fel és  $10\text{--}20\ \mu\text{m}$ -es pálcák képződnek. A keletkezett csapadék fakó rózsaszín, majd a vizes mosást követően szobahőmérsékleten történő száradás alatt követhető a színváltozás élénkebb rózsaszínné. A réz(II)-oxalát és a kobalt(II)-oxalát csapadék makroszkópikus megjelenése hasonló, azonban a kialakuló mikrokristályok jelentősen eltérnek. Az alapkristályok sem azonos felépítésűek, mert a réz(II)-oxaláté repedezett felületű gömb, míg a kobalt(II)-oxalátnál inkább pálcikás kristályokból sugaras szerkezetű gömb (szferolit). A kobalt(II)-oxalát áramlásvezérelt szintézise során tapasztalt szálcsapadék szerkezete nagyon érdekes, ugyanis nem fonalakból áll, mint a réz(II)-oxalát esetében, hanem eddig nem tapasztalt szferolit gömbök halmazából. A további alkalmazások szempontjából érdekes, hogy a hevítés során kapott kobalt(II)-oxid megtartotta az oxalát forma sugaras-gömbös egyedi szerkezetét. Elmondható, hogy új morfológiájú oxalátok szintézisére jól alkalmazható a munkám során optimalizált áramlásvezérelt rendszer.

A réz(II)- és kobalt(II)-ionok egy-egy arányú homogén oldatelegyének nátrium-oxalát-oldatba történő beáramoltatásával az egyes csapadékok térbeli elkülönülését figyeltem meg. Ezt a szeparációt a csapadékok színe és az elektronmikroszkópos felvételek is bizonyították. A fém-oxalátok térbeli elkülönülését és az egyes térrészek Cu/Co elemarányát mikrofluoreszcens spektrofotométerrel vizsgáltam. Az XRF analízis eredménye alapján a csapadékmentes kört körülölelő kék zóna 85% réz atomot tartalmaz. Az átmeneti zónában 58 mm-re a középponttól a réz és kobalt elemarány eléri az egyet. Ezt követően a kobalt kerül feleslegbe, melyet jól tükröz a mikroszerkezet változása is. A szálak hegyénél 96% kobalttartalom mérhető, melynek oka a rézionok kiürülése az edény alján a csapadékmintázat növekedésével. A rézfeldúsulás a beáramoltatás közelében azzal magyarázható, hogy a réz(II)-oxalát csapadék kisebb oldhatósági szorzattal rendelkezik, így a rendszerből hamarabb kiválik. Ennek következtében a szabad rézionok mennyisége egyre kisebb lesz sugárirányban kifelé haladva, ezzel teret engedve a kobalt(II)-oxalát csapadék képződésének. A vegyes fémiontartalmú rendszerben a szilárd csapadék kémiai összetételét röntgendiffraktometriával határoztam meg. Ebben a rendszerben a kobalt(II)-oxalát szintén a négy kristályvíztartalmú formában képződik. A csapadékszálak mentén sugárirányban kifelé haladva változatos kristályok figyelhetők meg

összhangban a csapadék világos kék és halvány rózsaszín zónáinak változásával. A kék színű térrészt elhagyva a réz(II)-oxalát gömbök mellett a kobalt(II)-oxalát megjelenési formája dominál, 20–25  $\mu\text{m}$  hosszú hasáb alakú kristályok formájában. A halvány rózsaszín szálakat alkotó kobalt(II)-oxalát kristályok alakja jelentősen eltér a tisztán kobaltionokat tartalmazó áramlásvezérelt rendszerben előállított szferolit struktúrától. Összehasonlítva a kristályok méretét és alakját a jól kevert referencia rendszerhez képest elmondható, hogy a térbeli koncentrációgradiens jelenlétében nagyobb kristályok kialakulására nyílik lehetőség. Megállapítottuk, hogy kisebb oxalátsó koncentráció mellett új, összetételében heterogén polimorf kristályok képződnek az áramlásvezérelt rendszerben, melynek háttérében az egyensúlytól távoli mikrokörnyezetet biztosító közegmozgás áll. Összhangban a korábbi megfigyelésekkel a csapadék idővel átalakul a stabil két kristályvizet tartalmazó formába, melyet színváltás kísér. Az elektronmikroszkópos felvételek alapján belső kék részből vett mintában a réz(II)-oxalátra jellemző gömb alakzat dominált. A rózsaszín szálas csapadékot alkotó kristályok nagy számban hasábszerű alakzatok, melyek egyértelműen a kobalt(II)-oxalát rendszerre jellemzőek. A csapadék finomszerkezetét bemutató elektronmikroszkópos felvételekből nyert információk alapján viszont elmondható, hogy a mikroszerkezetek jelentősen eltérnek a két fémion esetén, ennél fogva adott szerkezetű anyag szabályozott előállítására nyílik lehetőség a kidolgozott áramlásvezérelt rendszer segítségével.

## 10 Summary

Precipitate structures are commonly found in nature, like in rocks and minerals. There are several examples in heterogeneous chemical systems where the precipitate creates interesting patterns like Liesegang rings due to the interaction of reaction and diffusion or the osmotic pressure coupled with fluid motion resulting in tubular precipitate structures, often termed chemical gardens. Tubular precipitates can grow horizontally or vertically depending on the density differences between the reacting species. In homogeneous chemical systems various permanent or transient patterns can be observed due to the interaction between reaction and diffusion. Reaction-diffusion systems play an important role in understanding the theory of pattern formation, and also provide essential information on models to describe the evolving structures in different fields of sciences. In biological processes the non-equilibrium conditions and the coupling of reaction to transport processes are important, hence the study of the far-from-equilibrium conditions in well-controlled model systems is beneficial. The common behavior among these patterns is symmetry breaking at the interface resulting in intriguing shapes instead of circular symmetry. One of the simplest spatial patterns is a chemical front arising from the coupling of an autocatalytic reaction with diffusion. The planar chemical front propagating towards the homogeneously distributed reactants may become unstable if the flux of the reactant dominates over that of the autocatalyst, in which case the inherent noise is amplified to yield a structure called cellular pattern. The loss of front stability may develop due to fluid flow or the difference in the flux of chemicals. Our research group shows a great interest in investigating lateral instability. Accordingly, diffusive instability was previously studied in the chlorite-tetrathionate (CT) reaction using pH sensitive polyacrylamide hydrogel. The methacrylate content was varied in order to immobilize the autocatalyst hydrogen ions by reversibly removing them utilizing carboxylate groups resulting in cellular patterns [26].

In this work, the pattern formation was investigated in the CT autocatalytic reaction using gelatin as a reaction matrix containing carboxylate groups. Bromophenol blue indicator was applied to visualize the front propagation. The effect of temperature and chemical composition on the pattern formation was determined and the phase diagram was constructed. Since gelatin is pH-sensitive, the pH decrease across the reaction is sufficiently large to cause the collapse of the gel structure, yielding the product system effectively in a sol state when the experiments were carried out at 17 °C. The density of the solution varies with the change in composition, which may lead to fluid motion. We have therefore repeated the experiments at 4 °C, at which temperature the gelatin remains in its gel form. With a gelatin content up to 2.5 m/V% ( $[-\text{COO}^-] = 22 \text{ mM}$ ) the planar reaction front is stable; the front therefore retains the geometry of the initiation. At higher gelatin content ( $[-\text{COO}^-] = 24 \text{ mM}$ ), planar fronts become unstable giving rise to cellular reaction fronts. Comparison of the systems reveals that the initially planar front in polyacrylamide with 21 mM methacrylate results in

cellular pattern with  $\sim 1$  cm wavelength, while the gelatin with  $[-\text{COO}^-] = 24$  mM shows similar pattern [26]. In contrast, the gelatin with 21 mM of carboxylate still exhibits planar front. The cusps of the cellular reaction are able to evolve independently of the employed temperature ( $4^\circ\text{C}$  and  $17^\circ\text{C}$ ) above a critical carboxylate content.

The aim of this study is to couple an autocatalytic reaction front exhibiting lateral instability with fast precipitate reaction. In the presence of barium ions, only the sulfate ions produced in the autocatalytic reaction yield precipitate via a fast reaction. Therefore barium nitrate was added to the reagent mixture. Behind the traveling front, a stationary precipitate pattern is observed due to the barium sulfate white precipitate. This scenario is significantly different from that of the precipitate-free control experiments, where the produced autocatalyst finally takes on a homogeneous distribution. The precipitation reaction could enhance the experimental noise resulting in local depletion of the reactants which leads to the formation of precipitate lean narrow regions. The width of these depletion zones determined by the gelatin content. The hydrodynamic instability of the system depends on the orientation of the reaction front, therefore the role of convection could be significant when its direction is parallel to the gravity field. For this reason, the experiments were also carried out in vertical positions leading to upward and downward front propagation at various gelatin content (2.5 or 2.7 m/V%) and at  $17^\circ\text{C}$ . At 2.5 m/V% gelatin content the propagating front maintains the planar geometry in both directions. At higher hydrogel concentration (2.7 m/V%) stationary cellular pattern is observed with greater amplitude and deep narrow gaps in between. This suggests that the underlying instability leading to the pattern formation has a diffusive nature, since the flux of the autocatalyst was reduced by an immobilization process of the carboxylate groups in the convection-free media [25, 26]. Having seen that convection has no contribution to the pattern formation, we can construct a simple reaction-diffusion model where the  $\text{BaSO}_4$  species was taken into account as an immobile precipitate. The model calculation reproduces the experimental observation remarkably well: the size of the calculation domain matches the physical size of the experimental image, at the same time there is a quantitative agreement in the width of the precipitate lean gaps.

Our research group formerly investigated the filamental pattern formation in the copper-oxalate system where the driving force was identified [93]. In the second part of my work I aimed to fabricate similar macroscopic patterns using a system which has comparable complex chemistry. Transition metal oxalates are common biominerals found in nature, and they are of great interest, since these materials are precursors in the production of metal oxide catalysts with different structure. Cobalt(II) nitrate solution or the homogeneous mixture of copper sulfate and cobalt nitrate in 1:1, 2:1, 1:2 ratio is then pumped into the vessel containing sodium oxalate solution by a peristaltic pump from below through an orifice, which is positioned in the center of the reaction vessel open to air from the top. Upon contact with the sodium oxalate solution, the precipitation process is not fast, leaving a transparent liquid around the inlet. The spreading solution at the bottom in the form of a gravity current

results in radially growing precipitate lines. The crystal morphology is compared to that observed in the well-stirred reference experiments. The chemical composition of the solid precipitates is determined by thermogravimetric measurements and by using a powder X-ray diffractometer. The microstructure of the crystals is observed by a field emission scanning electron microscope and the composition analyzed by energy dispersive spectrometry. The specialty of the chosen cobalt oxalate precipitate is that the outward spreading does not lead to immediate precipitate formation. As the solution containing the cobalt ion enters the vessel filled with sodium oxalate, it advances along the bottom due to its greater density. At a certain distance from the inlet approximately equidistant lines growing radially evolve, along which precipitate sedimentation occurs. The observed pattern could be influenced by chemical composition, density differences between the reactants and flow rate. From the flow-driven experiments we have concluded that on macroscopic level the precipitate pattern is similar to those in the copper–oxalate system. I have shown that a gravity current maintained by the inflow of the reactant solution with greater density leads to unusual precipitate patterns in the cobalt–oxalate system. The slow nucleation and crystal growth are essential for the flow to create radially grown lines along which sedimentation occurs. As the gravity current spreads, the denser solution containing the cobalt ion advances on the bottom forcing the initially stationary oxalate solution upward. A large convection roll is created at the tip that is responsible for mixing the two components. Super-saturation of cobalt oxalate is reached locally, around the circular edge of the gravity current. The colloidal particles are hence carried back by the reverse flow and phase separation only starts to take place behind the large vortex in a narrow zone where descending and ascending flow alternates transverse to the direction of gravity current [93]. The results of the concentration distribution calculations aided us in setting the initial pH of our system in the experiments where conditions are searched for the formation of cobalt(II) oxalate precipitate without that of cobalt(II) hydroxide. According to the thermogravimetric analysis, the chemical composition is identical to that obtained in the well-stirred reference experiment: cobalt(II) oxalate tetrahydrate. Its microstructure is characterized with spherulite polycrystalline aggregates instead of the rod-like crystals of the gradient-free system. The powder diffraction pattern also supports the presence of tetrahydrate form. The microstructure of the dried precipitate is characterized at two different reactant compositions. The cobalt(II) oxalate tetrahydrate sampled from the precipitate filaments consists of the spherulite polycrystalline particles with diameter 20–50  $\mu\text{m}$ . This is in contrast to the rod-like crystals with diameter between 10–20  $\mu\text{m}$  observed in the absence of spatial gradients in the well-stirred reference experiments. The slow transition into the dihydrate form does not give rise to a change in the morphology, since both the polycrystalline particles of the flow system and the rod-like crystals of the well-stirred reference system retain their structure. The macroscopic feature of copper oxalate is quite similar to that of the cobalt–oxalate system, however, their microstructure is different. Copper oxalate consists of spherical particles while cobalt oxalate builds up spherulite ar-

chitectures. The shape of the crystals in the filaments also exhibit significant differences. In the case of copper oxalate the thread-like morphology is dominant, while in cobalt oxalate the aggregates of the spherulites are observed. It is important to mention that the subsequent calcination of the solid sample separated from the precipitate in the flow system in air in order to synthesize cobalt(II) oxide also maintains the morphology, as the final product (CoO) has the same microstructure as the original tetrahydrate isolated from the precipitate pattern. The presence of the fluid flow by maintaining the density gradient and controlling the flow rate provides a simple method to influence the microstructure of the solid product in an easy, reproducible manner.

The oxalate precipitate formation in a mixture of copper and cobalt salt solution was also investigated. The introduction of flow allows the evolution of gradients leading to the spatial separation of the copper and cobalt oxalate, representing an analogy to fractional crystallization, and provides a control over the crystal morphology. Along the radius of the circular precipitate pattern, the spatial distribution of the Cu/Co elements is measured at normal atmospheric pressure by fluorescence spectrometry. The radial distribution of the copper and cobalt elements is determined. At the edge of the transparent circle, the copper rich area contains 85% Cu atoms. The reason for the copper enrichment is that the copper oxalate precipitate has slightly lower solubility product and appears first in the precipitate area. The copper to cobalt ratio becomes one, creating a transition zone at the distance of 58 mm far from the inlet. At the tip of the filaments, 96% Co content is achieved due to the depletion of copper ions at the bottom as the precipitate pattern develops. To determine the composition of the solid particles in the mixture, we have also analyzed the samples by X-ray diffractometry. The less stable cobalt(II) oxalate tetrahydrate forms first which later transforms into a dihydrate form. The microstructure of the solid particles comprising the filaments is characterized with various crystalline forms in accordance with the color changes of the precipitate at lower oxalate content. This is observed along the radius from the rim of the precipitate free area to the tip of the filaments. The inner copper rich zone exhibits spherical copper oxalate particles with needle-shaped cobalt oxalate (length: 20–25  $\mu\text{m}$ ) as observed at greater oxalate concentration. In the transition zone, 5  $\mu\text{m}$  long unique crystals containing copper oxalate plates with cobalt oxalate coatings are observed. At the tip of the filaments rod-like cobalt oxalate crystals dominate with a length of 10  $\mu\text{m}$ . No spherulite structures are observed in the mixed metal oxalate system. The reference well-stirred batch synthesis for the mixed copper–cobalt-oxalate system using a 1:1 metal ion/oxalate ion molar ratio reveals the formation of smaller solid particles in contrast to the flow synthesis, resulting in a mixture of spherical copper oxalate and prismatic cobalt oxalate particles. These experiments demonstrate that the presence of spatial gradients, maintained by the flow, can be utilized in a controlled manner in synthesizing precipitates with morphology different from those obtained in reference systems.

## Irodalomjegyzék

- [1] P. W. Atkins, *Fizikai kémia III: Változás* (Budapest, Tankönyvkiadó, 2002).
- [2] Szalai Z., Varga I., Baloghné di Gléria M. és Németh T., „A mikrokörnyezeti hatások szerepe a felvehető nyomelem-tartalmának alakításában”, „A magyar földrajz kurrens eredményei: II. Magyar Földrajzi Konferencia”, 1–5 (SZTE TTK Természeti Földrajzi és Geoinformatikai Tanszék, 2004).
- [3] Somlai J., Kovács J., Sas Z., Bui P., Szeiler G., Jobbágy V. és Kovács T., „Vörösiszap-tározó sérülésével kapcsolatos sugárterhelés becslése”, *Magyar Kém. L.*, **63**, 378–379 (2010).
- [4] J. F. Piatt, C. J. Lensink, W. Butler, M. Kendziorok és D. R. Nysewander, „Immediate impact of the 'Exxon Valdez' oil spill on marine birds”, *Auk*, **107**, 387–397 (1990).
- [5] R. Pallardy, „Deepwater Horizon oil spill of 2010”, <https://www.britannica.com/event/Deepwater-Horizon-oil-spill-of-2010>, megtekintve: 2018-06-11.
- [6] „Nemlineáris dinamika: Önszerveződés kémiai és biológiai rendszerekben”, <http://www2.sci.u-szeged.hu/physchem/nld/ejegyzet/nld.html#d6e6134>, megtekintve: 2018-02-11.
- [7] P. Ball, *Shapes: Nature's patterns: a tapestry in three parts* (Oxford, Oxford University Press, 2009).
- [8] R. J. F. und M. Burger, *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems* (New York. John Wiley and Sons, 1985).
- [9] E. Körös és M. Orbán, „Uncatalysed oscillatory chemical reactions”, *Nature*, **273**, 371–372 (1978).
- [10] A. M. Turing, „The chemical basis of morphogenesis”, *Phil. Tran. R. Soc. B*, **237**, 37–72 (1952).
- [11] V. Castets, E. Dulos, J. Boissonade és P. De Kepper, „Experimental evidence of a sustained standing Turing-type nonequilibrium chemical pattern”, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2953 (1990).
- [12] K. J. Lee, W. McCormick, Q. Ouyang és H. L. Swinney, „Pattern formation by interacting chemical fronts”, *Science*, **261**, 192–194 (1993).

- [13] I. Szalai, J. Horváth, N. Takács és P. De Kepper, „Sustained self-organizing pH patterns in hydrogen peroxide driven aqueous redox systems”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 20228–20234 (2011).
- [14] J. Horváth, I. Szalai és P. De Kepper, „An experimental design method leading to chemical Turing patterns”, *Science*, **324**, 772–775 (2009).
- [15] P. Ball, „Forging patterns and making waves from biology to geology: a commentary on Turing (1952) ‘The chemical basis of morphogenesis’”, *Phil. Trans. R. Soc. B*, **370**, 20140218 (2015).
- [16] [https://assets.bigcartel.com/product\\_images/122745831/bz\\_reaction.jpg?auto=format&fit=max&h=1000&w=1000](https://assets.bigcartel.com/product_images/122745831/bz_reaction.jpg?auto=format&fit=max&h=1000&w=1000)  
<https://s3.amazonaws.com/roostery-composites/qkprodtile/catalan/basicv2/1512881/34-1024-1024-m.jpg>  
<http://3.bp.blogspot.com/-K62P9feVvkq8/UEBSBQitfBI/AAAAAAAAACQ/QDKMnVg1b9M/s1600/cups1.jpeg>  
<http://4.bp.blogspot.com/-ZtKSufPOdAQ/Tzwo9Ia07rI/AAAAAAAAA1g/Ne013LnG1N4/s1600/IMAG0606.jpg>, forráshelyek megtekintve: 2018-04-11.
- [17] <https://malagabay.files.wordpress.com/2013/11/sandstone-at-flint-steel-beach-hawkesbury-river-australia.jpg>  
<http://wow.zamimg.com/uploads/screenshots/small/458570.jpg>  
[https://visittucsonorg.s3-us-west-1.amazonaws.com/styles/hero/s3/karchner-caverns-kaco\\_ formations.jpg?itok=bUoVtjTw](https://visittucsonorg.s3-us-west-1.amazonaws.com/styles/hero/s3/karchner-caverns-kaco_ formations.jpg?itok=bUoVtjTw)  
<https://static01.nyt.com/images/2016/01/12/science/12VOLCANOJP2/12VOLCANOJP2-master768.jpg>, forráshelyek megtekintve: 2018-04-22.
- [18] R. C. Desai és R. Kapral, *Dynamics of Self-organized and Self-assembled Structures* (Cambridge University Press, 2009).
- [19] Orbán M., „Molekulák önszerveződése időben és térben: periodikus kémiai rendszerek”, *Magyar Tud.*, **7**, 815–820 (2009).
- [20] D. Horváth, V. Petrov, S. K. Scott és K. Showalter, „Instabilities in propagating reaction-diffusion fronts”, *J. Chem. Phys.*, **98**, 6332–6343 (1993).
- [21] M. Fuentes, M. Kuperman, J. Boissonade, E. Dulos, F. Gauffre és P. De Kepper, „Dynamical effects induced by long range activation in a nonequilibrium reaction-diffusion system”, *Phys. Rev. E*, **66**, 056205 (2002).
- [22] K. Showalter, „Quadratic and cubic reaction-diffusion fronts”, *Nonlinear Sci. Today*, **4**, 1–2 (1994).



- [23] D. Horváth és K. Showalter, „Instabilities in propagating reaction-diffusion fronts of the iodate-arsenous acid reaction”, *J. Chem. Phys.*, **102**, 2471–2478 (1995).
- [24] Á. Tóth, I. Lagzi és D. Horváth, „Pattern Formation in Reaction- Diffusion Systems: Cellular Acidity Fronts”, *J. Phys. Chem.*, **100**, 14837–14839 (1996).
- [25] T. Rica, É. Pópity-Tóth, D. Horváth és Á. Tóth, „Double-diffusive cellular fingering in the horizontally propagating fronts of the chlorite–tetrathionate reaction”, *Physica D*, **239**, 831–837 (2010).
- [26] D. Horváth és Á. Tóth, „Diffusion-driven front instabilities in the chlorite–tetrathionate reaction”, *J. Chem. Phys.*, **108**, 1447–1451 (1998).
- [27] Á. Tóth, B. Veisz és D. Horváth, „Diffusion-driven front instability in a three-dimensional medium”, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 5157–5159 (1998).
- [28] V. Labrot, P. De Kepper, J. Boissonade, I. Szalai és F. Gauffre, „Wave patterns driven by chemomechanical instabilities in responsive gels”, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 21476–21480 (2005).
- [29] D. H. Sharp, „An overview of Rayleigh-Taylor instability”, *Physica D*, **12**, 3–18 (1984).
- [30] Gy. Bazsa és I. R. Epstein, „Traveling waves in the nitric acid-iron (II) reaction”, *J. Phys. Chem.*, **89**, 3050–3053 (1985).
- [31] I. Nagypál és I. R. Epstein, „Fluctuations and stirring rate effects in the chlorite-thiosulfate reaction”, *J. Phys. Chem.*, **90**, 6285–6292 (1986).
- [32] J. Masere, D. A. Vasquez, B. F. Edwards, J. W. Wilder és K. Showalter, „Nonaxisymmetric and axisymmetric convection in propagating reaction-diffusion fronts”, *J. Phys. Chem.*, **98**, 6505–6508 (1994).
- [33] T. Bánsági, D. Horváth és Á. Tóth, „Multicomponent convection in the chlorite–tetrathionate reaction”, *Chem. Phys. Lett.*, **384**, 153–156 (2004).
- [34] M. Fuentes, M. Kuperman és P. De Kepper, „Propagation and interaction of cellular fronts in a closed system”, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 6769–6774 (2001).
- [35] R. Liesegang, „Ueber einige eigenschaften von gallerten”, *Naturwiss. Wochenschr.*, **10**, 353–362 (1896).
- [36] Lagzi I., „Mintázatképződés kémiai rendszerekben”, „Abstract Book of the 1st Conference of Research Teachers”, 47–52 o. (2006).

- [37] É. Kárpáti-Smidróczki, A. Büki és M. Zírnyi, „Pattern forming precipitation in gels due to coupling of chemical reactions with diffusion”, *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 857–865 (1995).
- [38] [http://www.kemia-oktatas.hu/liesegang\\_hu/history/history.html](http://www.kemia-oktatas.hu/liesegang_hu/history/history.html), megtekintve: 2018-02-11.
- [39] N. Rajurkar és B. Ambekar, „Studies on Liesegang rings of cobalt hydroxide in 1% agar gel medium”, *J. Mol. Liq.*, **204**, 205–209 (2015).
- [40] T. Karam, H. El-Rassy, F. Zaknoun, Z. Moussa és R. Sultan, „Liesegang banding and multiple precipitate formation in cobalt phosphate systems”, *Chem. Phys. Lett.*, **525**, 54–59 (2012).
- [41] L. Kalash és R. Sultan, „Routes to fractality and entropy in Liesegang systems”, *Chaos*, **24**, 023121 (2014).
- [42] S. Thomas, G. Varghese, D. Bárdfalvy, I. Lagzi és Z. Rácz, „Helicoidal precipitation patterns in silica and agarose gels”, *Chem. Phys. Lett.*, **599**, 159–162 (2014).
- [43] F. Izsák és I. Lagzi, „A new universal law for the Liesegang pattern formation”, *J. Chem. Phys.*, **122**, 184707 (2005).
- [44] S. C. Müller és J. Ross, „Spatial structure formation in precipitation reactions”, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 7997–8008 (2003).
- [45] A. Volford, F. Izsák, M. Ripszám és I. Lagzi, „Pattern formation and self-organization in a simple precipitation system”, *Langmuir*, **23**, 961–964 (2007).
- [46] S. Thomas, I. Lagzi, F. Molnár Jr és Z. Rácz, „Probability of the emergence of helical precipitation patterns in the wake of reaction-diffusion fronts”, *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 078303 (2013).
- [47] S. Thomas, F. Molnár, Z. Rácz és I. Lagzi, „Matalon–Packter law for stretched helioids formed in precipitation processes”, *Chem. Phys. Lett.*, **577**, 38–41 (2013).
- [48] P. Hantz, „Pattern formation in the NaOH + CuCl<sub>2</sub> reaction”, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4266–4272 (2000).
- [49] I. Lagzi, „Formation of Liesegang patterns in an electric field”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1268–1270 (2002).
- [50] I. Bena, M. Droz, I. Lagzi, K. Martens, Z. Rácz és A. Volford, „Designed patterns: flexible control of precipitation through electric currents”, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 075701 (2008).

- [51] T. Narita és M. Tokita, „Liesegang pattern formation in  $\kappa$ -carrageenan gel”, *Langmuir*, **22**, 349–352 (2006).
- [52] M. Dayeh, M. Ammar és M. Al-Ghoul, „Transition from rings to spots in a precipitation reaction–diffusion system”, *RSC Adv.*, **4**, 60034–60038 (2014).
- [53] I. Lagzi és D. Ueyama, „Pattern transition between periodic Liesegang pattern and crystal growth regime in reaction–diffusion systems”, *Chem. Phys. Lett.*, **468**, 188–192 (2009).
- [54] H. Ibrahim, H. El-Rassy és R. Sultan, „Liesegang Bands versus Random Crystallites in  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^-$  Single and Mixed Gelled Media”, *Chem. Phys. Lett.*, **693**, 198–201 (2018).
- [55] T. Karam, H. El-Rassy és R. Sultan, „Mechanism of revert spacing in a  $\text{PbCrO}_4$  Liesegang system”, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 2994–2998 (2011).
- [56] I. Das, P. Singh, N. R. Agrawal és R. Rastogi, „Liesegang Ring Type Structures and Bifurcation in Solid–Vapor and Liquid Phase Reactions between Cobalt Nitrate and Ammonium Hydroxide”, *J. Colloid Interface Sci.*, **192**, 420–431 (1997).
- [57] R. F. Sultan, „Propagating fronts in periodic precipitation systems with redissolution”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1253–1261 (2002).
- [58] I. Lagzi, „Controlling and engineering precipitation patterns”, *Langmuir*, **28**, 3350–3354 (2012).
- [59] M. Ripszám, Á. Nagy, A. Volford, F. Izsák és I. Lagzi, „The Liesegang eyes phenomenon”, *Chem. Phys. Lett.*, **414**, 384–388 (2005).
- [60] L. Badr, Z. Moussa, A. Hariri és R. Sultan, „Band, target, and onion patterns in  $\text{Co}(\text{OH})_2$  Liesegang systems”, *Phys. Rev. E*, **83**, 016109 (2011).
- [61] R. Tóth, R. M. Walliser, I. Lagzi, F. Boudoire, M. Düggelin, A. Braun, C. E. Housecroft és E. C. Constable, „Probing the mystery of Liesegang band formation: revealing the origin of self-organized dual-frequency micro and nanoparticle arrays”, *Soft Matter*, **12**, 8367–8374 (2016).
- [62] L. M. Barge, S. S. Cardoso, J. H. Cartwright, G. J. Cooper, L. Cronin, A. De Wit, I. J. Doloboff, B. Escibano, R. E. Goldstein, F. Haudin *et al.*, „From chemical gardens to chemobrionics”, *Chem. Rev.*, **115**, 8652–8703 (2015).
- [63] <http://www.stephanequerbes.com/wp-content/uploads/2015/05/008.jpg>  
[http://www.stephanequerbes.com/wp-content/uploads/2015/05/IMG\\_0393.jpg](http://www.stephanequerbes.com/wp-content/uploads/2015/05/IMG_0393.jpg), forráshelyek megtekintve: 2018-02-11.

- [64] J. H. Cartwright, J. M. García-Ruiz, M. L. Novella és F. Otálora, „Formation of chemical gardens”, *J. Colloid Interface Sci.*, **256**, 351–359 (2002).
- [65] B. C. Batista, P. Cruz és O. Steinbock, „From hydrodynamic plumes to chemical gardens: The concentration-dependent onset of tube formation”, *Langmuir*, **30**, 9123–9129 (2014).
- [66] J. H. Cartwright, B. Escribano és C. I. Sainz-Díaz, „Chemical-garden formation, morphology, and composition. I. Effect of the nature of the cations”, *Langmuir*, **27**, 3286–3293 (2011).
- [67] M. Takiguchi, K. Igarashi, M. Azuma és H. Ooshima, „Tubular structure agglomerates of calcium carbonate crystals formed on a cation-exchange membrane”, *Cryst. Growth Des.*, **6**, 1611–1614 (2006).
- [68] R. Makki, M. Al-Humiri, S. Dutta és O. Steinbock, „Hollow Microtubes and Shells from Reactant-Loaded Polymer Beads”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 8752–8756 (2009).
- [69] S. Thouvenel-Romans, J. J. Pagano és O. Steinbock, „Bubble guidance of tubular growth in reaction–precipitation systems”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 2610–2615 (2005).
- [70] L. Roszol, R. Makki és O. Steinbock, „Postsynthetic processing of copper hydroxide-silica tubes”, *Chem. Comm.*, **49**, 5736–5738 (2013).
- [71] L. Roszol és O. Steinbock, „Controlling the wall thickness and composition of hollow precipitation tubes”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 20100–20103 (2011).
- [72] R. Makki és O. Steinbock, „Synthesis of inorganic tubes under actively controlled growth velocities and injection rates”, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 17046–17053 (2011).
- [73] R. Makki, X. Ji, H. Mattoussi és O. Steinbock, „Self-organized tubular structures as platforms for quantum dots”, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 6463–6469 (2014).
- [74] V. Kaminker, J. Maselko és J. Pantaleone, „The dynamics of open precipitation tubes”, *J. Chem. Phys.*, **140**, 244901 (2014).
- [75] J. Maselko, M. Kiehl, J. Couture, A. Dyonizy, V. Kaminker, P. Nowak és J. Pantaleone, „Emergence of complex behavior in chemical cells: The system  $\text{AlCl}_3\text{--NaOH}$ ”, *Langmuir*, **30**, 5726–5731 (2014).
- [76] E. Rauscher, G. Schusztter, B. Bohner, Á. Tóth és D. Horváth, „Osmotic contribution to the flow-driven tube formation of copper–phosphate and copper–silicate chemical gardens”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 5766–5770 (2018).

- [77] J. J. Pagano, T. Bánsági és O. Steinbock, „Tube formation in reverse silica gardens”, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 9324–9329 (2007).
- [78] D. E. Jones és U. Walter, „The silicate garden reaction in microgravity: a fluid interfacial instability”, *J. Colloid Interface Sci.*, **203**, 286–293 (1998).
- [79] J. H. Cartwright, B. Escibano, C. I. Sainz-Díaz és L. S. Stodieck, „Chemical-garden formation, morphology, and composition. II. Chemical gardens in microgravity”, *Langmuir*, **27**, 3294–3300 (2011).
- [80] Á. Tóth, D. Horváth, R. Smith, J. McMahan és J. Maselko, „Phase Diagram of Precipitation Morphologies in the  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{PO}_4^{3-}$  System”, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 14762–14767 (2007).
- [81] S. Hussein, J. Maselko és J. T. Pantaleone, „Growing a Chemical Garden at the Air–Fluid Interface”, *Langmuir*, **32**, 706–711 (2016).
- [82] Vicsek M. és Vicsek T., „FRAKTÁLOK A FIZIKÁBAN II. Mintázatképződés növekedési jelenségekben”, *Fizikai Szemle*, **XLIII.**, 96. o. (1993).
- [83] Y. Nagatsu, S.-K. Bae, Y. Kato és Y. Tada, „Miscible viscous fingering with a chemical reaction involving precipitation”, *Phys. Rev. E*, **77**, 067302 (2008).
- [84] F. Haudin, V. Brasiliense, J. H. Cartwright, F. Brau és A. De Wit, „Genericity of confined chemical garden patterns with regard to changes in the reactants”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 12804–12811 (2015).
- [85] F. Haudin és A. De Wit, „Patterns due to an interplay between viscous and precipitation-driven fingering”, *Phys. Fluids*, **27**, 113101 (2015).
- [86] G. Schuszter, F. Brau és A. De Wit, „Calcium carbonate mineralization in a confined geometry”, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **3**, 156–159 (2016).
- [87] G. Schuszter, F. Brau és A. De Wit, „Flow-driven control of calcium carbonate precipitation patterns in a confined geometry”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 25592–25600 (2016).
- [88] G. Schuszter és A. De Wit, „Comparison of flow-controlled calcium and barium carbonate precipitation patterns”, *J. Chem. Phys.*, **145**, 224201 (2016).
- [89] B. Bohner, G. Schuszter, D. Horváth és Á. Tóth, „Morphology control by flow-driven self-organizing precipitation”, *Chem. Phys. Lett.*, **631**, 114–117 (2015).
- [90] B. Bohner, B. Endrődi, D. Horváth és Á. Tóth, „Flow-driven pattern formation in the calcium-oxalate system”, *J. Chem. Phys.*, **144**, 164504 (2016).

- [91] B. Bohner, G. Schusztar, O. Berkesi, D. Horváth és Á. Tóth, „Self-organization of calcium oxalate by flow-driven precipitation”, *Chem. Comm.*, **50**, 4289–4291 (2014).
- [92] P. Pusztai, E. Tóth-Szeles, D. Horváth, Á. Tóth, Á. Kukovecz és Z. Kónya, „A simple method to control the formation of cerium phosphate architectures”, *CrystEngComm*, **17**, 8477–8485 (2015).
- [93] A. Baker, Á. Tóth, D. Horváth, J. Walkush, A. Ali, W. Morgan, Á. Kukovecz, J. Pantaleone és J. Maselko, „Precipitation pattern formation in the copper(II) oxalate system with gravity flow and axial symmetry”, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 8243–8248 (2009).
- [94] N. Jongen, P. Bowen, J. Lemaître, J.-C. Valmalette és H. Hofmann, „Precipitation of self-organized copper oxalate polycrystalline particles in the presence of hydroxypropylmethylcellulose (HPMC): control of morphology”, *J. Colloid Interface Sci.*, **226**, 189–198 (2000).
- [95] G. Sarret, A. Manceau, D. Cuny, C. Van Haluwyn, S. Déruelle, J.-L. Hazemann, Y. Soldo, L. Eybert-Bérard és J.-J. Menthonnex, „Mechanisms of lichen resistance to metallic pollution”, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3325–3330 (1998).
- [96] P. Adamo és P. Violante, „Weathering of rocks and neogenesis of minerals associated with lichen activity”, *Appl. Clay Sci.*, **16**, 229–256 (2000).
- [97] G. M. Gadd, J. Bahri-Esfahani, Q. Li, Y. J. Rhee, Z. Wei, M. Fomina és X. Liang, „Oxalate production by fungi: significance in geomycology, biodeterioration and bioremediation”, *Fungal Biol. Rev.*, **28**, 36–55 (2014).
- [98] G. M. Gadd, „Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation”, *Mycol. Res.*, **111**, 3–49 (2007).
- [99] M. Fomina, S. Hillier, J. Charnock, K. Melville, I. Alexander és G. Gadd, „Role of oxalic acid overexcretion in transformations of toxic metal minerals by *Beauveria caledonica*”, *Appl. Environ. Microbiol.*, **71**, 371–381 (2005).
- [100] B. Kaewdoun, T. Sutjaritvorakul, G. M. Gadd, A. J. Whalley és P. Sihanonth, „Heavy metal tolerance and biotransformation of toxic metal compounds by new isolates of wood-rotting fungi from Thailand”, *Geomicrobiol. J.*, **33**, 283–288 (2016).
- [101] A. Jarosz-Wilkolazka és G. M. Gadd, „Oxalate production by wood-rotting fungi growing in toxic metal-amended medium”, *Chemosphere*, **52**, 541–547 (2003).
- [102] G. M. Gadd és X. Pan, „Biomineralization, Bioremediation and Biorecovery of Toxic Metals and Radionuclides”, *Geomicrobiol. J.*, **33**, 175–178 (2016).

- [103] R. Clarke és I. Williams, „Moolooite, a naturally occurring hydrated copper oxalate from Western Australia”, *Mineral. Mag.*, **50**, 295–298 (1986).
- [104] X. Wang, X. Chen, L. Gao, H. Zheng, Z. Zhang és Y. Qian, „One-dimensional arrays of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles: synthesis, characterization, and optical and electrochemical properties”, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 16401–16404 (2004).
- [105] V. Baco-Carles, A. Arnal, D. Poquillon és P. Tailhades, „Correlation between the morphology of cobalt oxalate precursors and the microstructure of metal cobalt powders and compacts”, *Powder Technol.*, **185**, 231–238 (2008).
- [106] D. Wang, Q. Wang és T. Wang, „Morphology-controllable synthesis of cobalt oxalates and their conversion to mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanostructures for application in supercapacitors”, *Inorg. Chem.*, **50**, 6482–6492 (2011).
- [107] T. Karis, X.-C. Guo, B. Marchon, V. Raman és Y.-L. Hsiao, „Cobalt oxalate formation on thin-film magnetic recording media”, *IEEE Trans. Magn.*, **42**, 2507–2509 (2006).
- [108] N. Greenwood és A. Earnshaw, *Az elemek kémiája III.* (Budapest, Nemzeti Tankönyvkiadó, 1999).
- [109] Y. Deng, X. Xiong, J. Zou, L. Deng és M. Tu, „Control of morphology and structure for  $\beta$ -Co nanoparticles from cobalt oxalate and research on its phase-change mechanism”, *J. Alloys Compd.*, **618**, 497–503 (2015).
- [110] A. Khan, T. Devore és W. F. Reed, „Growth of the transition metal oxalates in gels”, *J. Cryst. Growth*, **35**, 337–339 (1976).
- [111] Y. P. Prananto, M. M. Khunur, D. T. Wahyuni, R. A. Shobirin, Y. R. Nata és E. Riskah, „Study of Gel Growth Cobalt (II) Oxalate Crystals as Precursor of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nano Particles”, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, **7**, 198–204 (2013).
- [112] S. Sharma, N. Garg, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland és A. K. Ganguli, „Design of anisotropic  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanostructures: control of particle size, assembly, and aspect ratio”, *Cryst. Growth Des.*, **12**, 4202–4210 (2012).
- [113] J. Ahmed, T. Ahmad, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland és A. K. Ganguli, „Development of a microemulsion-based process for synthesis of cobalt (Co) and cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles from submicrometer rods of cobalt oxalate”, *J. Colloid Interface Sci.*, **321**, 434–441 (2008).
- [114] Z. Liu, Z. Liu, Q. Li, T. Yang és D. Zhang, „Formation mechanism of fibrous cobalt oxalate precipitated from alkaline  $\text{Co}^{2+}$ – $\text{NH}_3$ – $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – $\text{H}_2\text{O}$  system”, *Mater. Chem. Phys.*, **131**, 102–107 (2011).

- [115] E. Wisgerhof és J. Geus, „The precipitation and characterization of cobalt (II) oxalate tetrahydrate”, *Mater. Res. Bull.*, **18**, 993–1000 (1983).
- [116] E. Wisgerhof és J. W. Geus, „Morphology and X-ray diffraction pattern of dihydrates of cobalt (II) oxalate”, *Mater. Res. Bull.*, **19**, 1591–1598 (1984).
- [117] P. Bowen, O. Pujol, N. Jongen, J. Lemaître, A. Fink, P. Stadleman és H. Hofmann, „Control of morphology and nanostructure of copper and cobalt oxalates: Effect of complexing ions, polymeric additives and molecular weight”, *Nanoscale*, **2**, 2470–2477 (2010).
- [118] A. M. Donia és D. Dollimore, „Preparation, identification and thermal investigation of solid solutions of cobalt-copper oxalates”, *Thermochim. Acta.*, **290**, 139–147 (1997).
- [119] W. J. Schuele, „Preparation of fine particles from bi-metal oxalates”, *J. Phys. Chem.*, **63**, 83–86 (1959).
- [120] R. Singh, J. Pandey, N. Singh, B. Lal, P. Chartier és J.-F. Koenig, „Sol-gel derived spinel  $M_xCo_{3-x}O_4$  ( $M = Ni, Cu$ ;  $0 \leq x \leq 1$ ) films and oxygen evolution”, *Electrochim. Acta.*, **45**, 1911–1919 (2000).
- [121] A. Tavares, M. Cartaxo, M. da Silva Pereira és F. Costa, „Effect of the partial replacement of Ni or Co by Cu on the electrocatalytic activity of the  $NiCo_2O_4$  spinel oxide”, *J. Electroanal. Chem.*, **464**, 187–197 (1999).
- [122] R. Singh, T. Sharma, A. S. Anindita és D. Mishra, „Electrocatalytic activities of nano-sized spinel-type  $Cu_xCo_{3-x}O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) for methanol oxidation in alkaline solutions”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2**, 762–777 (2007).
- [123] R. Cao, W. Pan és G. L. Griffin, „Direct synthesis of higher alcohols using bimetallic copper/cobalt catalysts”, *Langmuir*, **4**, 1108–1112 (1988).
- [124] Y. Xiang, R. Barbosa és N. Kruse, „Higher alcohols through CO hydrogenation over CoCu catalysts: influence of precursor activation”, *ACS Catal.*, **4**, 2792–2800 (2014).
- [125] G. Prieto, S. Beijer, M. L. Smith, M. He, Y. Au, Z. Wang, D. A. Bruce, K. P. De Jong, J. J. Spivey és P. E. De Jongh, „Design and synthesis of copper–cobalt catalysts for the selective conversion of synthesis gas to ethanol and higher alcohols”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 6397–6401 (2014).
- [126] A. La Rosa-Toro, R. Berenguer, C. Quijada, F. Montilla, E. Morallón és J. Vázquez, „Preparation and characterization of copper-doped cobalt oxide electrodes”, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 24021–24029 (2006).



- [127] L. A. Cisternas, C. M. Vásquez és R. E. Swaney, „On the design of crystallization-based separation processes: Review and extension”, *AIChE J.*, **52**, 1754–1769 (2006).
- [128] G. Parthasarathy és R. F. Dunn, „Graphical strategies for design of evaporation crystallization networks for environmental wastewater applications”, *Adv. Environ. Res.*, **8**, 247–265 (2004).
- [129] R. S. J. Sparks és H. E. Huppert, „Density changes during the fractional crystallization of basaltic magmas: fluid dynamic implications”, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **85**, 300–309 (1984).
- [130] S. Tait, K. Jahrling és C. Jaupart, „The planform of compositional convection and chimney formation in a mushy layer”, *Nature*, **359**, 406 (1992).
- [131] „Gelatin Handbook”, [http://www.gelatin-gmia.com/images/GMIA\\_Gelatin\\_Manual\\_2012.pdf](http://www.gelatin-gmia.com/images/GMIA_Gelatin_Manual_2012.pdf), megtekintve: 2018-02-11.
- [132] „Gelatin-Product Information Sheet-Sigma-Aldrich”, [https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma/Product\\_Information\\_Sheet/2/g9382pis.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/2/g9382pis.pdf), megtekintve: 2018-02-11.
- [133] Patzkó Á., *A kolloidika alapjai* (Budapest. ELTE Eötvös Kiadó, 1995).
- [134] S. Kotrlý és L. Sucha, *Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry* (Hewlett-Packard, Halsted Press, 1985).
- [135] A. McAuley és G. H. Nancollas, „Complex formation in solutions of copper oxalate”, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1165–1171 (1960).
- [136] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version* (Boca Raton, FL, CRC Press, 2005).
- [137] O. Tykhomyrov és D. Tonkong, „Filmszerkesztés a Kino-val”, *Linuxvilág*, **6**, 46–52 (2005).
- [138] Jánosi I. és Tél T., „Bevezetés a környezeti áramlások fizikájába, Légköri, óceáni folyamatok és éghajlati hatásaik”, <http://www.karman.elte.hu/doc/bev-kornyaram-Janosi-Tel.pdf> (2012).
- [139] Pozsgai I., *A pásztázó elektronmikroszkópia és az elektronsugaras mikroanalízis alapjai* (Budapest. ELTE Eötvös Kiadó, 1995).
- [140] „A Hitachi S4700 pásztázó elektronmikroszkóp bemutatása, és kezelési útmutatója”, [http://titan.physx.u-szeged.hu/~fesem/S4700\\_utmutato.pdf](http://titan.physx.u-szeged.hu/~fesem/S4700_utmutato.pdf), megtekintve: 2018-02-11.

- [141] Burger K., *Az analitikai kémia alapjai: kémiai és műszeres elemzés* (Budapest, Semmelweis Kiadó, 2012).
- [142] L. Soare, *Precipitation and transformation of nanostructured copper oxalate and copper/cobalt composite precursor synthesis*, Ph.D. thesis, EPFL (2004).
- [143] K. V. Krishnamurty és G. M. Harris, „The Chemistry of the Metal Oxalato Complexes.”, *Chem. Rev.*, **61**, 213–246 (1961).
- [144] A. Wladimirsky, D. Palacios, M. C. D’Antonio, A. C. González-Baró és E. J. Baran, „Vibrational spectra of the  $\alpha$ -M<sup>II</sup>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O oxalato complexes, with M<sup>II</sup> = Co, Ni, Zn”, *J. Argent. Chem. Soc.*, **98**, 71–77 (2011).
- [145] P. Bunton, D. Marin, S. Stewart, E. Meiburg és A. De Wit, „Schlieren imaging of viscous fingering in a horizontal Hele-Shaw cell”, *Exp. Fluids*, **57**, 28 (2016).
- [146] A. Venkataraman, N. Sastry és A. Ray, „Studies on the mechanism of thermal dehydration of cobalt oxalate dihydrate”, *J. Phys. Chem. Solids*, **53**, 681–685 (1992).

## Melléklet

### 1. A kobalt(II)-oxalát rendszerhez tartozó Wolfram Mathematica adatbeviteli fájl

A teljes pH tartományra történő egyensúlyi számolást három futtatás eredményeképp végeztem, melyek közül az első futtatás bemeneti fájlját mutatom be.

Protonálódási állandók és a komplexek stabilitási állandói:

```
logK={3.55,1.04}
b1={10^logK[[1]],10^(logK[[1]]+logK[[2]])}
Kv=1.0 10^-14
logBcoox={3.25,5.60}
b2={10^logBcoox[[1]],10^logBcoox[[2]]}
b2H={10^(1.61+logK[[1]]),10^(2.89+2 logK[[1]])}
b3={10^(3.78-14),10^(8.32-2 14),10^(9.66-3 14),10^(9.54-4 14)}
b3d=10^(3.10-14)
```

Oldhatósági szorzatok, és a reaktánsok definiálása:

```
KspCoOx=10^(-8.57)
KspCoOH2=10^(-14.6)
HOx=b1[[1]]H Ox
H2Ox=b1[[2]]H^2 Ox
CoOx=b2[[1]]Co Ox
CoOx2=b2[[2]]Co Ox^2
CoHOx=b2H [[1]]Co H Ox
CoHOx2=b2H[[2]] Co H^2 Ox^2
CoOH=b3[[1]]Co/H
CoOH2=b3[[2]]Co/H^2
CoOH3=b3[[3]]Co/H^3
CoOH4=b3[[4]]Co/H^4
Co2OH=b3d Co^2/H
```

Mérlegegyenletek:

```
cOx=Ox+HOx+H2Ox+CoOx+CoOxs+2CoOx2+CoHOx+2CoHOx2
cCo=Co+CoOH+CoOH2+CoOH3+CoOH4+CoOx+CoOxs+CoOx2+CoHOx+CoHOx2+2Co2OH
```

Megoldás:

```
c={ }
res0=FindRoot[{(cOx/.H->10^0)==0.1,(cCo/.H->10^0)==1.0,
```

```

Co Ox == KspCoOx},{Ox,2.0 10^-7},{Co,0.91},{CoOxs,0.09}}]
Ox0=Ox/.res0
Co0=Co/.res0
CoOxs0=CoOxs/.res0
Do[res=FindRoot[{(cOx/.H->10^-pH)==0.1,
(cCo/.H->10^-pH)==1.0,Co Ox == KspCoOx},
{{Ox,Ox0},{Co,Co0},{CoOxs,CoOxs0}}];Ox0=Ox/.res;
Co0=Co/.res;CoOxs0=CoOxs/.res;
s={H->10^-pH,res[[1]],res[[2]],res[[3]]};
AppendTo[c,{pH,10^-pH,Ox/.s,H0x/.s,H2Ox/.s,Co/.s,
CoOx/.s,CoOx2/.s,CoHOx/.s,
CoHOx2/.s,CoOH/.s,CoOH2/.s,CoOH3/.s,CoOH4/.s,Co2OH/.s,Kv/H/.s,
If[((Co /H^2)/.s)>(KspCoOH2/Kv/Kv),1,0],CoOxs/.s}];,
{pH,0.0,6.723,0.0001}]

```

Az egyenletrendszer numerikus megoldásához megadtam a komponensek összmennyiségét, a kiindulási koncentrációkat és a pH-tartományt, melyben a számolást végzi a program. A kobalt(II)-oxalát csapadék leválásával rögtön számolnunk kell, ezért az első futtatásban a kobalt(II)-hidroxid csapadék megjelenését kerestük és az `If[((Co /H^2)/.s)>(KspCoOH2/Kv/Kv),1,0],CoOxs/.s]` reláció jelezte. Ez azt jelenti, hogy a kobaltionok és az oxalationok koncentrációjának szorzata eléri az oldhatósági szorzat értékét és a kimeneti fájlban a megfelelő oszlopban 1-es jelenik meg. Ezek alapján a következő futtatást onnan indítottam, azokkal a koncentráció értékekkel, ahol még nem jelent meg a hidroxid csapadék. Amennyiben a második csapadék is leválik, akkor a számításokat egyszerűsíthetjük és újabb egyenleteket definiálva kiszámíthatóvá válik a két csapadék koncentrációja. A második futtatásban mindkét csapadék mennyiségét számoltam addig a pH-értékig, míg az oxalátcsapadék el nem fogy a rendszerből. A harmadik futtatásban már csak a hidroxidcsapadék mennyiségét számoltam a többi komponenssel együtt pH = 14-ig.

## 2. A réz(II)-kobalt(II)-oxalát rendszerhez tartozó Wolfram Mathematica adatbeviteli fájl

Adott összetétel mellett a két fém-oxalát csapadék mennyiségének számolásához tartozó bemeneti fájl a következő. Protonálódási állandók és a komplexek stabilitási állandói:

```

logK={3.55,1.04}
b1={10^(logK[[1]]-14),10^(logK[[1]]+logK[[2]]-2*14)}
Kv=1.0 10^-14
logBcuox={4.84,9.21}
logBcoox={3.25,5.60}

```

$b2Cu = \{10^{\log Bcuox[[1]]}, 10^{\log Bcuox[[2]]}\}$   
 $b2Co = \{10^{\log Bcoox[[1]]}, 10^{\log Bcoox[[2]]}\}$   
 $b2HCu = \{10^{(2.49 + \log K[[1]] - 14)}\}$   
 $b2HCo = \{10^{(1.61 + \log K[[1]] - 14)}, 10^{(2.89 + 2 \log K[[1]] - 2 \cdot 14)}\}$   
 $b3Cu = \{10^{5.5}, 10^{12.8}, 10^{14.5}, 10^{15.6}\}$   
 $b3Co = \{10^{3.78}, 10^{8.32}, 10^{9.66}, 10^{9.54}\}$   
 $b3dCu = 10^{16.81}$   
 $b3dCo = 10^{3.10}$

Oldhatósági szorzatok, és a reaktánsok definiálása:

$KspCuOx = 10^{(-8.76)}$   
 $KspCoOx = 10^{(-8.572)}$   
 $KspCuOH2 = 10^{(-18.9)}$   
 $KspCoOH2 = 10^{(-14.6)}$   
 $H0x = b1[[1]] \cdot O_x / OH$   
 $H2Ox = b1[[2]] \cdot O_x / OH^2$   
 $CuOx = b2Cu[[1]] \cdot Cu \cdot O_x$   
 $69183.1 \cdot Cu \cdot O_x$   
 $CoOx = b2Co[[1]] \cdot Co \cdot O_x$   
 $CuOx2 = b2Cu[[2]] \cdot Cu \cdot O_x^2$   
 $CoOx2 = b2Co[[2]] \cdot Co \cdot O_x^2$   
 $CuHOx = b2HCu[[1]] \cdot Cu \cdot O_x / OH$   
 $CoHOx = b2HCo[[1]] \cdot Co \cdot O_x / OH$   
 $CoHOx2 = b2HCo[[2]] \cdot Co \cdot O_x^2 / OH^2$   
 $cOx = O_x + HOx + H2Ox + CuOx + 2CuOx2 + CuHOx + CoOx + 2 \cdot CoOx2 + CoHOx + 2 \cdot CoHOx2$   
 $CuOH = b3Cu[[1]] \cdot Cu \cdot OH$   
 $CoOH = b3Co[[1]] \cdot Co \cdot OH$   
 $CuOH2 = b3Cu[[2]] \cdot Cu \cdot OH^2$   
 $CoOH2 = b3Co[[2]] \cdot Co \cdot OH^2$   
 $CuOH3 = b3Cu[[3]] \cdot Cu \cdot OH^3$   
 $CoOH3 = b3Co[[3]] \cdot Co \cdot OH^3$   
 $CuOH4 = b3Cu[[4]] \cdot Cu \cdot OH^4$   
 $CoOH4 = b3Co[[4]] \cdot Co \cdot OH^4$   
 $Cu2OH2 = b3dCu \cdot Cu^2 \cdot OH^2$   
 $Co2OH = b3dCo \cdot Co^2 \cdot OH$

Mérlegegyenletek:

$cCu = Cu + CuOH + CuOH2 + CuOH3 + CuOH4 + CuOx + CuOx2 + CuHOx + 2Cu2OH2$   
 $cCo = Co + CoOH + CoOH2 + CoOH3 + CoOH4 + CoOx + CoOx2 + CoHOx + CoHOx2 + 2 \cdot Co2OH$

$c_{\text{Cat}} = 2\text{Cu} + \text{CuHOx} + \text{CuOH} + 2\text{Cu}_2\text{OH}_2 + \text{H} + c_{\text{Na}} + 2\text{Co} + \text{CoHOx} + \text{CoOH} + 3\text{Co}_2\text{OH}$   
 $c_{\text{An}} = 2\text{CuOx}_2 + \text{CuOH}_3 + 2\text{CuOH}_4 + 2\text{Ox} + \text{HOx} + \text{OH} + 2\text{cSO}_4 + 2\text{CoOx}_2 + \text{CoOH}_3 + 2\text{CoOH}_4 + c_{\text{NO}_3}$

**Megoldás:**

```

eqH = { (cCu/.OH->Kv/H) == (0.05(1-0.1494)) - CuOxs,
  (cCo/.OH->Kv/H) == (0.05(1-0.1494)) - CoOxs,
  (cOx/.OH->Kv/H) == (0.1-0.1494) - CuOxs - CoOxs,
  (cCat/.{OH->Kv/H, cNa->2(0.1-0.1494)}) ==
  (cAn/.{OH->Kv/H, cSO4->(0.05(1-0.1494)), cNO3->
  2(0.05(1-0.1494))}), CuOx == KspCuOx, CoOx == KspCoOx}
resH = FindRoot[eqH, {{Ox, 10^-8},
  {Cu, 0.001}, {Co, 0.009}, {H, 1.0-10^-6}, {CuOxs, 0.001}, {CoOxs, 0.001}}]
{H, Ox, Cu, Co, CuOx, CoOx, CuOxs, CoOxs, CuOx2, CoOx2, CuHOx, CoHOx, CoHOx2,
CuOH, CoOH, CuOH2, CoOH2, If[(CuOH^2) > KspCuOH2, 1, 0],
If[(CoOH^2) > KspCoOH2, 1, 0],
CuOH3, CoOH3, CuOH4, CoOH4, Cu2OH2, Co2OH, OH} /. Join[resH, {OH->Kv/H/.resH}]
Ox0 = Ox /. resH
Cu0 = Cu /. resH
Co0 = Co /. resH
CuOxs0 = CuOxs /. resH
CoOxs0 = CoOxs /. resH
H0 = H /. resH
c = {}
Do[eqH = { (cCu/.OH->Kv/H) == (0.05(1-x)) - CuOxs, (cCo/.OH->Kv/H) ==
  (0.05(1-x)) - CoOxs, (cOx/.OH->Kv/H) == (0.1-x) - CuOxs - CoOxs,
  (cCat/.{OH->Kv/H, cNa->(2-0.1-x)}) == (cAn/.{OH->Kv/H, cSO4->
  (0.05(1-x)), cNO3->2(0.05(1-x))}),
  CuOx == KspCuOx, CoOx == KspCoOx}; resH = FindRoot
  [eqH, {{Ox, Ox0}, {Cu, Cu0}, {Co, Co0},
  {H, H0}, {CuOxs, CuOxs0}, {CoOxs, CoOxs0}}];
Ox0 = Ox /. resH; Cu0 = Cu /. resH; Co0 = Co /. resH; H0 = H /. resH; CuOxs0 = CuOxs /. resH;
CoOxs0 = CoOxs /. resH;
AppendTo[c, {x, H, Ox, Cu, Co, CuOx, CoOx, CuOx2, CoOx2, CuHOx, CoHOx, CoHOx2,
  CuOH, CoOH, CuOH2, CoOH2, CuOH3, CoOH3, CuOH4, CoOH4, Cu2OH2,
  Co2OH, OH, CuOxs, CoOxs,
  If[(CuOH^2) > KspCuOH2, 1, 0],
  If[(CoOH^2) > KspCoOH2, 1, 0]} /. Join[resH, {OH->Kv/H/.resH}]]];
{x, 0.1494, 0.8000, 0.0001}]

```

A módszer elve hasonló az előző fejezetben kifejtett számoláshoz, annyi különbséggel, hogy a komponensek mennyiségét és a pH-t az oxalátkoncentráció változtatásának függvényében számoltuk.

## Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani Dr. Erdőhelyi Andrásnak és Dr. Tóth Ágotának a Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék korábbi, és jelenlegi vezetőjének, amiért lehetővé tették számomra, hogy a tanszékükön végezhessem el a doktori disszertációm megírásához szükséges kísérleti munkámat. Továbbá szeretném megköszönni a tanszék összes volt és jelenlegi dolgozójának az önzetlen segítségét és támogatást. Köszönettel tartozom témavezetőimnek, Dr. Tóth Ágotának és Dr. Horváth Dezsőnek, a szakmai irányításukért és segítségükért, amit annak érdekében nyújtottak, hogy a jelen munka a megfelelő minőségben elkészülhessen. Köszönöm az építő kritikáikat és a tartalmas diszkussziókat, melyek a csoportban eltöltött hét év alatt és azóta is hozzájárulnak szakmai fejlődésemhez. Szeretném kiemelni, hogy egy életre szóló élményt jelentett az időszak, amikor a 2015-ös évben a doktori kutatómunkám mellett aktívan részt vehettem az Európai Űrügynökség által támogatott MASER13 rakétakísérleti projektben.

Külön köszönet illeti a csoportunkban dolgozó és korábban megforduló összes tagját, akikkel a hét év alatt együtt dolgozhattam. A csapattagok listája biztosan 15 fő felett lenne, így ha név szerint nemis, de tényleg mindenkinek köszönöm az együtt töltött időszakot. A különböző műszeres mérések során nyújtott segítségért köszönet illeti Dr. Bozsó Gábort, Dr. Janovák Lászlót, Dr. Schusztér Gábort, Janáky-Bohner Bíborkát, Kozma-Simon Tímeát.

Nem utolsó sorban köszönöm az együttműködést Dr. Kónya Zoltánnak és Dr. Pusztai Péternek, akivel a cérium-foszfát szintézise kapcsán dolgozhattam és ismerkedhettem meg a transzmissziós elektronmikroszkópiával. Köszönöm a családomnak és mindazon barátoknak, jelenlegi kollégáknak, ismerőseimnek akik támogattak, hogy ez a munka tényleg célba érjen. Végül szeretném megköszönni sorstársamnak Bába Péternek a támogatását, hitét amivel átlendültünk a hullámvölgyeken, hogy mindketten letehessük végre a tollat, mellyel disszertációinkat írjuk.